



Titre: Synthèse et caractérisation structurale d'épicouches hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques : le cas d'agrégats de MnP
Title: encastrés dans une matrice de GaP

Auteur: Samuel Lambert-Milot
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lambert-Milot, S. (2012). Synthèse et caractérisation structurale d'épicouches hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques : le cas d'agrégats de MnP
Citation: encastrés dans une matrice de GaP [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/848/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/848/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins, & Rémo Masut
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE
D'ÉPICOUCHES HÉTÉROGÈNES SEMI-
CONDUCTRICES/FERROMAGNÉTIQUES: LE CAS D'AGRÉGATS DE MnP
ENCASTRÉS DANS UNE MATRICE DE GaP

SAMUEL LAMBERT-MILOT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE
PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)

AVRIL 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE D'ÉPICOUCHES HÉTÉROGÈNES
SEMI-CONDUCTRICES/FERROMAGNÉTIQUES : LE CAS D'AGRÉGATS DE MnP
ENCASTRÉS DANS UNE MATRICE DE GaP

présentée par : LAMBERT-MILOT Samuel

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. MASUT Remo A., Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre

M. ROSS Guy, Ph. D., membre

DÉDICACE

À ceux qui compte le plus pour moi

Mely

François, Jacinthe et Youri

REMERCIEMENTS

Une thèse de doctorat n'est jamais l'œuvre d'une seule personne. L'aboutissement de ce travail a été possible grâce à l'implication de plusieurs personnes, sur les plans tant professionnels que personnels. Je suis heureux de pouvoir leur rendre hommage ici.

Je me dois de commencer cette section par un immense merci à mes directeurs de recherche, Patrick Desjardins et Remo A. Masut.

Merci Patrick d'avoir fait confiance à ce jeune étudiant de Sherbrooke qui était à la recherche d'un projet de maîtrise. Merci pour tes nombreux conseils, ta rigueur et ton implication tout au long de ces années. Je te suis aussi très reconnaissant de m'avoir permis d'enrichir mon parcours doctoral de plusieurs expériences stimulantes, telles que mon implication dans le Regroupement québécois des matériaux de pointe (RQMP) et mes nombreuses charges d'enseignement. Ce fut un réel plaisir de te côtoyer pendant toutes ces années.

Merci Remo pour ta rigueur, ta disponibilité et ton soutien constant. Tu as été une grande source de motivation pendant toutes ces années. Le parcours doctoral est souvent parsemé de moments de découragement et d'inquiétude, or tu as toujours su me redonner confiance. À de nombreuses reprises, je suis ressorti de ton bureau ragaillardi et rempli d'optimisme pour la suite. Merci pour ces belles années.

Je tiens également à remercier le professeur David Ménard pour son implication constante dans ce projet de doctorat.

Je souhaite aussi remercier tout spécialement Christian Lacroix et Simon Gaudet, deux collègues qui sont rapidement devenus des amis et avec qui j'ai collaboré étroitement. D'abord, merci à Christian pour son excellent travail sur le magnétisme des couches hétérogènes. Nos discussions et la synergie qui s'est développée entre nos deux projets ont grandement contribué à la qualité de nos travaux. Ensuite, merci à Simon, pour son travail exceptionnel sur la technique de cartographie en 3D de l'espace réciproque. Il est l'architecte de la méthode et des outils d'analyse que j'ai utilisés dans mon travail. Je le remercie également pour tout son temps passé à répondre à mes questions et à discuter des résultats.

Mon passage à la Polytechnique m'a permis de faire la connaissance de collègues formidables, dont plusieurs sont devenus des amis proches. Merci à toute la *gang* de Poly, Jerry,

Mart, Chuck, Pete, Simon G., Simon D., Chris, Alex, Bill, Nima, Annie, Cédrik, Jean-Nicolas, Caroline, Stéphane et Vincent. Merci pour votre accueil et pour le plaisir qu'on a eu ensemble, au travail et ailleurs.

Évidemment, tout ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien technique de plusieurs personnes. D'abord, merci à Joël Bouchard son soutien constant et son aide précieuse avec le système MOCVD. Merci aussi à Martin Chicoine pour son aide avec le RBS et la préparation d'échantillons TEM. Finalement, merci à Jean-Phillipe Masse, pour son temps précieux et ses nombreux conseils sur l'analyse des échantillons par TEM.

Je désire également remercier les Éditions Protégez-Vous, particulièrement mes patrons Anissa Zougari et David Clerk pour leur compréhension et leur flexibilité. Ils m'ont permis de concilier sans trop de mal la fin de mon doctorat et mon nouveau travail. Je remercie également, toute l'équipe de PV pour leur soutien et encouragements.

Je me suis réservé la fin de cette section pour remercier les gens que j'apprécie le plus et qui m'ont toujours accordé un appui inconditionnel. D'abord merci à François et à Jacinthe, mon Pop et ma Mom, qui m'ont toujours appuyé et encouragé dans mes choix. Leur intérêt pour ce que je fais et la fierté qu'ils me témoignent ont été une grande source de motivation. Merci aussi à mon frère, Youri, que j'aime beaucoup et avec qui j'ai adoré procrastiner.

Et finalement, merci à Ma Toute Belle. Mely, ton soutien et ta compréhension au cours de cette dernière année ont été essentiels à ma réussite. Merci pour tout le bonheur que tu m'apportes. Je t'aime très fort.

RÉSUMÉ

L'intégration de matériaux magnétiques dans des couches semi-conductrices permet d'envisager le développement de nouveaux dispositifs intégrés très performants. Dans ce contexte, les couches épitaxiales hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques sont des matériaux très prometteurs. Ces couches sont constituées d'agrégats ferromagnétiques de tailles nanométriques encastrés dans une matrice d'un semi-conducteur III-V. Elles sont ferromagnétiques à la température de la pièce et possèdent plusieurs fonctionnalités magnétiques intéressantes (magnétorésistance géante, effets magnéto-optiques et des effets de polarisation des spins). Les études montrent que les fonctionnalités magnétiques dépendent fortement de la structure des agrégats, en particulier l'alliage, la taille, la densité, la distribution spatiale et la texture (i.e. distribution statistique de l'orientation cristalline des grains). Par conséquent, l'exploitation des fonctionnalités magnétiques des couches hétérogènes dans de futures applications nécessite une régulation des propriétés structurales des agrégats et une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des agrégats.

L'objectif général de la présente thèse est d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de croissance et de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés microstructurales des couches hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques. Pour se faire, nous avons entrepris une étude détaillée des propriétés structurales de couches hétérogènes de GaP:MnP (agrégats de MnP encastrés dans une matrice épitaxiale de GaP) fabriquées par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Nous avons séparé notre travail en trois objectifs spécifiques : (1) réaliser la croissance de couches hétérogènes épitaxiales de GaP:MnP; (2) Établir l'influence des paramètres de croissance sur la microstructure des agrégats et de la matrice; (3) Obtenir une caractérisation détaillée de la texture des agrégats en fonction des paramètres de croissance.

Nous avons réalisé des couches hétérogènes de GaP:MnP épitaxiales, sans défauts et cohérentes avec le substrat à des températures de croissance de 650 °C. Les agrégats sont majoritairement de la phase MnP, fortement texturés, distribués uniformément dans la couche, de taille de 15 à 50 nm et occupent 3 à 8 % du volume. Nos mesures montrent qu'une diminution ou une augmentation de la température de croissance modifie la microstructure de la matrice. Lorsque la température de croissance est augmentée à 700 °C, la couche devient très rugueuse et

on observe des cavités, d'environ 100 nm de diamètre, dans la matrice de GaP. Les couches préparées à 600 °C contiennent quant à elles une forte densité de défauts d'empilement. Pour expliquer la présence de ces défauts, nous proposons le mécanisme suivant : (1) la formation d'agrégats sur la surface de croissance modifie la morphologie de la matrice de GaP autour des agrégats; (2) ce changement de morphologie augmente la rugosité en surface et se traduit par la formation de facettes $\text{GaP}\{111\}$; (3) à basse température, la probabilité pour les atomes de Ga et P de trouver un site épitaxial sur les facettes $\text{GaP}\{111\}$ est réduite et mène à la formation de défauts d'empilement.

La caractérisation détaillée de la microstructure des couches de GaP:MnP a permis de montrer que la densité et la taille des agrégats de MnP peuvent être ajustés en contrôlant respectivement le flux du précurseur de Mn et la température de croissance: (1) la densité d'agrégats augmente avec le flux du précurseur de Mn; (2) la taille moyenne et la distribution de taille augmentent avec la température de croissance. Nos travaux montrent qu'environ 80-90 % des agrégats sont du MnP orthorhombique et 10-20 % du Mn_2P hexagonale dans des couches préparées à 650 °C sur des substrats GaP(001). Il est possible d'éviter la formation d'agrégats de Mn_2P en diminuant la température de croissance ou en effectuant le dépôt sur un substrat de GaP(011).

Nos mesures détaillées de cartographie de l'espace réciproque ont permis, pour la première fois, de tracer un portrait complet de la texture d'agrégats ferromagnétiques encastres dans une matrice semi-conductrice en fonction de la température de croissance, de l'épaisseur des couches et de l'orientation du substrat. Nous démontrons que les agrégats de MnP sont semi-cohérents avec la matrice de GaP et que différentes familles d'orientation coexistent. La majorité des familles d'orientation partagent un alignement commun : les plans $\text{MnP}\{001\}$ sont parallèles aux plans $\text{GaP}\{110\}$. Nos mesures révèlent également qu'une fraction des agrégats adopte un alignement axiotaxial.

Nous démontrons que la texture des agrégats de MnP est le résultat d'un processus de croissance qui dépend de la morphologie de la surface de croissance de GaP, du désaccord d'alignement épitaxial à l'interface agrégat/matrice et de la configuration des liens pendant des plans de croissance de GaP. Nous proposons un modèle de croissance qualitatif qui permet

d'expliquer la présence des différentes familles d'orientation et l'évolution de la proportion des agrégats dans chaque famille en fonction des paramètres de croissance.

Finalement, notre étude a permis de confirmer le lien étroit entre la texture des agrégats et les propriétés magnétiques des couches. La comparaison des résultats structuraux et magnétiques montre une très bonne concordance. Ceci signifie qu'il est possible d'ajuster les propriétés magnétiques des couches en modifiant l'orientation des agrégats.

ABSTRACT

Integration of magnetic materials in thin film semiconductors is a promising way to develop new integrated electronic devices. In this context, heterogeneous epitaxial magnetic semiconductors are interesting candidates. This class of materials corresponds to transition metal-based ferromagnetic nanoclusters embedded in III-V semiconductor layers. Those layers are ferromagnetic at room-temperature and exhibit interesting magnetic functionalities (giant magneto-resistance, large magneto-optic and spin polarization effects). The magnetic properties of the layer are strongly dependent on the structural properties of the clusters, in particular the alloy, the dimension, the density, the spatial distribution and the texture (i.e. the statistical distribution of the crystallographic orientations). In order, to exploit the magnetic functionalities at their full potential, we must control the structural properties of the nanoclusters and understand their growth mechanism.

The general objective of this work is to bring a better understanding of the growth mechanism and the influence of the growth parameters on the microstructure of the heterogeneous magnetic semiconductors layers. Toward this end, we have undertaken a detailed study on the structural characteristics of the GaP:MnP ferromagnetic semiconductor thin films grown by metal organic vapour phase epitaxy (MOVPE). We have focused our effort on three specific objectives: (1) to demonstrate the growth of epitaxial heterogeneous GaP:MnP layers; (2) to establish the influence of the growth parameters on the microstructure of the matrix and nanoclusters; (3) to obtain a detailed structural characterisation of the texture of the clusters as a function of the growth parameters.

We have successfully grown epitaxial heterogeneous GaP:MnP layers without structural defects on GaP substrates at 650 °C. The layers contain a uniform ensemble of 15–50 nm quasi-spherical MnP nanoclusters within a dislocation-free GaP epilayer matrix that is fully coherent with the substrate. The clusters occupy 3 to 8% of the total volume of the layer, controlled by the flow of the Mn precursor in the vapor phase. We showed that the growth temperature strongly affect the microstructure of the GaP matrix. At 700 °C the surface roughness increases and we have observed 100 nm wide cavities in the GaP matrix. The layers grown at 600 °C contain a large density of pile-up defects along GaP{111} facets. To explain these defects we propose the following mechanism: (1) the nucleation of clusters on the GaP growth surface change the

morphology of the surrounding matrix; (2) these morphological changes increase the surface roughness and lead to the formation of GaP{111} facets; (3) at 600 °C, the probability of the Ga and P atoms to find an epitaxial site on GaP{111} facets is reduced and leads to the formation of pile-up defects.

The detailed microstructural characterization of the GaP:MnP layers have shown that the volume fraction and the dimension of the MnP clusters can be controlled by adjusting the Mn precursor flow rate and the growth temperature, respectively: (1) the volume fraction of the clusters increases with the Mn precursor flow rate; (2) its average dimension increases with the growth temperature. Our work reveals that 80-90 % of the clusters were orthorhombic-MnP and 10-20 % were hexagonal Mn₂P in layer grown at 650 °C on GaP(001) substrates. The formation of Mn₂P clusters can be reduced by decreasing the growth temperature and can be avoided by growing on GaP(011) substrates.

Our 3D reciprocal space maps measurements have enabled, for the first time, a precise description of the texture of the clusters as a function of the growth temperature, the layer thickness and the substrate orientation. Our results reveal that the orthorhombic MnP nanoclusters are highly textured and distributed in six crystallographic orientation families. They principally grow on GaP(001) and GaP{111} facets with a small fraction of cluster nucleating on higher-index GaP{hhl} facets. Most of epitaxial alignments share a similar component: the MnP(001) plane (c-axis plane) is parallel to the GaP{110} plane family. Along with the diffraction signals indicating specific epitaxial relationships with the substrate, we report the presence of axiotaxial ordering between a certain fraction of the MnP clusters and the GaP matrix.

The texture characterization as a function of the growth parameters revealed that the MnP texture results from a complex growth process, with combined effects of the GaP matrix morphology, the lattice mismatch at the cluster/matrix interface, and the bonding configuration of the GaP seed planes. We propose a qualitative growth model that explains the order of appearance of the various cluster families and the evolution of the proportion of clusters in the different orientations with increasing film thickness. Finally, we have compared the crystallographic orientation of the MnP clusters determined from 3D reciprocal space mapping with those obtained from magnetic measurements. The agreement between the two sets of results

confirms that the effective magnetic properties of the heterogeneous layer can be tuned by controlling the texture of the ferromagnetic nanoclusters.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVI
LISTE DES FIGURES.....	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	XXVI
LISTE DES ANNEXES	XXXI
Chapitre 1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS	1
1.1 Contexte : l'intégration de matériaux magnétiques aux semi-conducteurs.....	1
1.2 Motivation : défis et problèmes associés à la croissance et à la caractérisation structurale de couches hétérogènes SC:FM.....	6
1.2.1 La formation des agrégats	7
1.2.2 Caractérisation et propriétés structurales	9
1.3 Objectifs de la thèse	12
1.4 Organisation de la thèse	14
1.5 Collaboration et communications scientifiques	16
Chapitre 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES	19
2.1 Des semi-conducteurs magnétiques dilués aux couches hétérogènes SC:FM ...	19
2.2 Formation d'agrégats dans une couche hétérogènes SC:FM : considération énergétique	22
2.3 Fabrication par épitaxie à jets moléculaires suivie d'un recuit thermique	25

2.4	Fabrication par implantation ionique suivie d'un recuit thermique	33
2.5	Fabrication par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE)	39
2.6	Croissance de couches minces de pnictures de manganèse sur des substrats semi-conducteurs III-V	43
2.6.1	Croissance et orientation cristalline de couches minces de MnAs.....	44
2.6.2	Croissance et orientation cristalline de couches minces de MnSb et MnP	52
2.7	Synthèse : croissance et structures de couches hétérogènes SC:FM.....	56
2.7.1	Croissance des couches hétérogènes	56
2.7.2	Structure des agrégats : texture et nature des agrégats	59
Chapitre 3	TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	64
3.1	Croissance des couches minces de GaP:MnP par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques	64
3.2	Microscopie électronique en transmission	66
3.2.1	Imagerie et diffraction des électrons	67
3.2.2	L'analyse chimique par la PEELS	73
3.2.3	Préparation des échantillons.....	75
3.3	Diffraction des rayons X	77
3.3.1	Notation cristallographique	78
3.3.2	Cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque	79
3.3.3	Diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD).....	94
3.4	Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford.....	95
Chapitre 4	CROISSANCE D'AGRÉGATS DE PHOSPHORE DE MANGANÈSE ENCASTRÉS DANS UNE MATRICE DE PHOSPHORE DE GALLIUM	100
4.1	Article 1: Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001)	101

4.1.1	Introduction	103
4.1.2	Experimental procedure	104
4.1.3	Results	106
4.1.4	Discussion	115
4.1.5	Conclusions	117
4.2	Résultats supplémentaires	119
4.2.1	Couches hétérogènes obtenues sur GaP(001)	119
4.2.2	Couches hétérogènes obtenues sur GaP(011) et GaP(111)	128
4.3	Texture des agrégats	129
Chapitre 5	TEXTURE ET MICROSTRUCTURE DE NANOAGRÉGATS FERROMAGNÉTIQUES DE MNP ENCASTRÉS DANS UNE MATRICE DE GAP	130
5.1	Article 2: MnP nanoclusters embedded in GaP epitaxial films grown by organometallic vapor-phase epitaxy: A reciprocal space mapping and transmission electron microscopy study	131
5.1.1	Introduction	133
5.1.2	Experimental procedure	135
5.1.3	Results	137
5.1.4	Discussion	165
5.1.5	Conclusion	173
5.1.6	Appendix 1: Texture and defect analysis of the sample grown at 600° C ...	174
5.2	Résultats supplémentaires	179
5.2.1	Propriétés structurales de couches hétérogènes obtenues sur GaP(011) et GaP(111)	179
Chapitre 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	196
6.1	Croissance et microstructures de couches hétérogènes	196

6.1.1 Synthèse et perspectives.....	196
6.1.2 Le taux et l'interruption de croissance	202
6.2 Texture et mécanismes de formation	202
6.2.1 Synthèse des résultats.....	202
6.2.2 Germination des agrégats	207
6.3 Texture et déformation à l'interface agrégats/matrice	209
6.3.1 Déformation : effet sur la matrice de GaP.....	213
6.4 Perspective : modifier la texture à partir du paramètre de maille de la matrice	214
6.5 Quelques mots sur le magnétisme	219
Chapitre 7 CONCLUSION	220
7.1 Contributions principales	220
7.2 Perspectives et recommandations.....	223
RÉFÉRENCES.....	225
ANNEXES	237

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 Structure cristalline et température de Curie des pnictures de manganèse	4
Tableau 2-1 Images de microscopie électronique en transmission (TEM) et haute résolution TEM (HR-TEM) des différents états hétérogènes rapportés dans des couches de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ recuites.	29
Tableau 2-2 Synthèse des caractéristiques structurales de couches de GaAs:MnAs obtenues par implantation ionique de Mn suivie de recuits thermiques rapides	35
Tableau 2-3 Synthèse des observations structurales de couches où du Mn et du P ont été implantées et recuites de GaP et d'InP rapportées par Bucsa <i>et al.</i> [64], [65]	38
Tableau 2-4 Orientations cristallographiques de couches de MnAs sur substrat de GaAs(111)B en fonction de la séquence de dépôt tel que rapportée par Takagaki <i>et al.</i> [86], [90]	49
Tableau 2-5 Synthèse des caractéristiques structurales d'îlots de MnAs ayant crû sur InGaAs/InP(111)A et InGaAs/InP(111)B rapportées par Hara <i>et al.</i> [91–94]	52
Tableau 2-6 Orientation cristalline des couches de MnSb obtenues sur GaAs(001) à différentes températures et reconstructions de surface rapportées par Akinaga <i>et al.</i> [100]	55
Tableau 3-1 Plage de valeurs des paramètres de croissance évaluée.	66
Tableau 4-1 : Composition and structural characteristics of the GaP:MnP samples as a function of the Mn precursor flow rate. The film thicknesses and relative atomic concentrations are extracted from the analysis of the RBS data whereas the nanocluster dimensions	108
Tableau 4-2 Taille moyenne des agrégats et fraction volumique occupée par les agrégats obtenues pour les échantillons présentés à la Figure 4-6 (ces résultats ont été obtenus à partir de la méthode expliquée à l'annexe 3)	121
Tableau 4-3 Paramètres de croissance de couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111)B	129
Tableau 5-1 Sample description, dimensions of nanoclusters, and phases present as a function of growth parameters. Qualitative assessment is done by group	138

Tableau 5-2 Identification of the diffraction peaks for each phase observed in the pole figures video from the 1100 nm-thick sample grown at 650 °C, comprising a region of reciprocal space spanning (d_{hkl} values from 3.101 to 1.516 Å).	148
Tableau 5-3 MnP/GaP orientation relationships for the various texture components.	151
Tableau 5-4 Equivalence between the notations used in Ref. [34] and this work.	172
Tableau 5-5 Propriétés structurales des échantillons ayant crû sur des substrats orientés GaP(011) et GaP(111).	181
Tableau 5-6 Signification des symboles utilisés à la Figure 5-18 (a) pour la caractérisation de la matrice de GaP sur substrat de GaP(111).	187
Tableau 5-7 Les relations d'orientations pour les orientations observées sur la Figure 5-19. Caractérisation de l'échantillon <i>GMP(011)b</i>	190
Tableau 5-8 Les relations d'orientations pour les orientations observées sur la Figure 5-21. Caractérisation de l'échantillon <i>GMP(111)a</i>	195
Tableau 6-1 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction de la température de croissance. Substrat GaP(001), flux Mn = 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 1000 nm.	200
Tableau 6-2 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction de du flux de MCTMn. Substrat GaP(001), température = 650 °C, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 300 nm.	200
Tableau 6-3 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction du ratio V/III. Substrat GaP(001), température = 650 °C, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 300 nm.	201
Tableau 6-4 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction de l'orientation du substrat et de la température de croissance. Flux Mn = 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$, temps du dépôt = 45 min, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 1000 nm [sauf pour l'échantillon obtenu à 600 °C sur GaP(111)].....	201
Tableau 6-5 Synthèse de la caractérisation de la texture des agrégats de MnP.	206

Tableau 6-6 : Désaccord d'alignement hypothétique et déformations résiduelles mesurées pour l'orientation <i>red circle</i> pour un échantillon GMP(T650) [croissance à 650 °C pendant 45 minutes sur GaP(001)].	213
Tableau 6-7 Options possibles pour modifier le paramètre de maille du GaP.....	216
Tableau 6-8 : Données structurales et thermodynamiques d'alliages binaires à base de manganèse et d'éléments III et V.....	217

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Couches hétérogènes SC:FM : attrait technologiques et contexte de la recherche.	2
Figure 1-2 Organisation de la thèse et résumé des travaux présentés.	16
Figure 2-1 Diagramme montrant la relation entre les propriétés structurales des couches de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ obtenues par épitaxie à jets moléculaires à basse température (LT-MBE) et les deux paramètres de croissance les plus importants, la température du substrat et la concentration de manganèse.....	21
Figure 2-2 Diagramme synthèse des propriétés structurales des agrégats (nature et diamètre) en fonction des paramètres de fabrication.....	28
Figure 2-3 Images de microscopie électronique en transmission (TEM) d'une couche de GaAs ayant subi une implantation d'ions de Mn avec une dose de $1 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$ et recuite pendant 5 secondes à 750°C	36
Figure 2-4 Images TEM de couches hétérogènes fabriquées par MOVPE.....	41
Figure 2-5 Diagramme des différents régimes de croissance durant la croissance de InP:Mn par MOVPE.....	43
Figure 2-6 Illustration des différentes orientations cristallographiques rapportées pour des couches de MnAs obtenues par MBE sur GaAs(001).....	45
Figure 2-7 Images AFM d'îlots de MnAs obtenus sur : (a) InGaAs/InP(111)A et (b) InGaAs/InP(111)B. L'aire des scans est de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Source : Réf. [93].....	51
Figure 2-8 Illustration de l'orientation cristalline des couches de MnSb obtenues par MBE sur GaAs(001).	54
Figure 3-1 Schéma d'un système de dépôt par MOVPE.	65
Figure 3-2 Montage d'un microscope électronique en transmission. L'ajustement des lentilles permet de passer du mode microscopie (ou imagerie) au mode diffraction.	67
Figure 3-3 Explication des modes de diffraction et d'imagerie en TEM.....	69
Figure 3-4 Explication de la condition de diffraction $2fIg$	71
Figure 3-5 Exemple d'image TEM haute résolution et frange de Moiré.	72

Figure 3-6 Schéma du système de caractérisation PEELS.....	75
Figure 3-7 Synthèse des étapes de préparation d'un échantillon pour la TEM. Source : image provenant de la thèse de Jean-Nicolas Beaudry [113]	77
Figure 3-8 Correspondance schématique entre le réseau direct et le réseau réciproque. L'espace réciproque est l'espace qui contient le réseau réciproque.	80
Figure 3-9 Système de coordonnées de l'espace réciproque dans le référentiel de l'échantillon. .	81
Figure 3-10 Représentation schématique de l'espace réciproque pour des textures épitaxiales, de fibre et aléatoire.....	83
Figure 3-11 Illustration du processus de diffraction. Les points foncés correspondent au réseau réciproque du cristal ou du grain sondé. Dans la configuration ω - 2θ , le vecteur d'onde incident S_0 arrive sur l'échantillon à un angle $\omega = \theta$. Le vecteur d'onde S_1 est diffracté à un angle 2θ . Le vecteur de diffraction est défini $S = S_1 - S_0$. Source : image adaptée de la Réf.[40]	84
Figure 3-12 Montage expérimental pour l'acquisition d'une cartographie tridimensionnelle du réseau réciproque.....	87
Figure 3-13 Visualisation d'une mesure de la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque.....	88
Figure 3-14 Schéma illustrant le concept de la figure de pôles.	89
Figure 3-15 Position angulaire des pôles d'indice faible de substrats de GaP (structure idéale) orientés (001), (011) et (111).	90
Figure 3-16 Schéma illustrant la visualisation de l'espace réciproque 3D à partir des figures de pôles.	91
Figure 3-17 Illustration des outils d'analyses permettant de naviguer dans l'espace réciproque d'une couche hétérogène de GaP :MnP.	94
Figure 3-18 Exemples de spectres RBS pour des systèmes composés d'un seul élément chimique. De haut en bas : cas d'une couche très mince, d'une couche épaisse et d'un substrat.	97

Figure 3-19 Spectre RBS typique pour une couche de GaP:MnP. Les cercles vides sont les données brutes de l'acquisition et la ligne pleine est la simulation du logiciel QUARK. Les caractéristiques observées sont expliquées dans le texte.	99
Figure 4-1 : Experimental and calculated random RBS spectra from a GaP:MnP sample grown using a MCTMn flow rate = $0.60 \mu\text{mole min}^{-1}$	107
Figure 4-2 Bright-field cross-sectional TEM images and SAED pattern of GaP:MnP samples.	110
Figure 4-3 PEELS analysis of MnP clusters and GaP matrix.	111
Figure 4-4 HR-XRD 004 ω -2 θ scans from the three samples (solid line) together with a simulated curve for the sample with the highest Mn content.....	113
Figure 4-5 Magnetic measurements of a GaP:MnP sample.	115
Figure 4-6 Images TEM en fond clair en vue transversale, obtenues pour $g = 220$ ou $g = 002$ près de l'axe de zone [110], de couches hétérogènes de GaP:MnP obtenues : (a) à 600 °C; (b) à 650 °C; (c) à 700 °C.....	120
Figure 4-7 Distribution de taille des agrégats pour les couches hétérogènes de GaP:MnP obtenues : (a) à 600 °C; (b) à 650 °C; (c) à 700 °C.....	122
Figure 4-8 Courbes HR-XRD ω -2 θ du plan GaP(004) pour les échantillons obtenus à 600, à 650 et à 700 °C (Échantillon présentés à la Figure 4-6).	124
Figure 4-9 Courbes HR-XRD ω -2 θ du plan GaP(004) pour des échantillons obtenus à 700 °C pendant 15 minutes à des ratios V/III de 40, de 60, de 80 et de 100.....	127
Figure 5-1 Bright-field cross-sectional TEM images, obtained with $g = 220$ or $g = 002$ near (110) (indicated on the figure), from nominally 1000-nm-thick GaP:MnP samples grown at substrate temperatures T_s of (a) 600, (b) 650, and (c) 700 °C (small white arrows indicate the voids as discussed in the text).	139
Figure 5-2 Bright-field cross-sectional TEM images, obtained with $g = 002$ near (110), from GaP:MnP samples grown at $T_s = 650$ °C with thicknesses t of (a) 30, (b) 100, (c) 300, and (d) 1100 nm.	141
Figure 5-3 (a) Schematic representation of a pole figure defining the angles ψ and ϕ in the sample referential. (b) Construction of an X-ray diffraction pole figure using the MnP(020)	

($d_{020} = 2.63 \text{ \AA}$) pole figure as an example. For illustrative purposes, we show the orientation of an orthorhombic-MnP lattice when the MnP(020) plane is parallel to the GaP(111) plane. The black spots on the pole figure indicate the angular position of the main low-index poles of the GaP(001) substrate. 144

Figure 5-4 A selection of pole figures extracted from the 3D reciprocal space mapping of the 1100 nm-thick sample grown at $T_s = 650^\circ\text{C}$ (linear detector). Each pole figure represents the diffracted intensity over a small d-spacing range centered on the d_{hkl} value indicated in the figure. The data below the white dashed line correspond to the direct measurements whereas the top portion of the images was reconstructed using symmetry arguments. The superposed red circles indicate the calculated projections corresponding to the Mn₂P-hexagonal phase. 146

Figure 5-5 X-ray diffraction pole figures from the 1100 nm-thick sample grown at $T_s = 650^\circ\text{C}$ (linear detector) for d-spacing values corresponding to the MnP{020} ($d_{020} = 2.63 \text{ \AA}$) and MnP{211} ($d_{221} = 2.00 \text{ \AA}$) planes. The left panel presents the data whereas the texture components are indicated with symbols (defined in Tableau 5-3) on the right-side images. The data below the white dashed line correspond to the direct measurements whereas the top portion of the images were reconstructed using symmetry arguments. The center of the MnP{020} pole figure was not measured directly during the linear detector scan and was added from a separate measurement carried out using the area detector. The large bright spots with 4-fold symmetry visible on the MnP{211} pole figure correspond to the tails of the GaP(220) substrate peak ($d_{\text{GaP}(220)} = 1.92 \text{ \AA}$). 150

Figure 5-6 High magnification bright-field TEM image taken at the (110) zone axis from the GaP:MnP 100 nm-thick sample grown at 650°C . (a) Image of a MnP cluster with the red circle orientation (b) Image of a MnP cluster with the blue square orientation (c) Image of a MnP cluster with the green dot orientation (d) Image of a typical region which exhibit GaP{111} facets. White arrows in (d) indicate MnP clusters growing on the GaP{111} facets. 153

Figure 5-7 Three dimensional schematic representations of the local epitaxial relationships at the MnP/GaP interfaces for the main family orientations identified in Tableau 5-3. P “atoms” are depicted in red, Ga in blue, and Mn in yellow. The interfaces between the two lattices

were identified by TEM (except for the green diamond and yellow triangle orientations for which no decisive TEM data could be obtained). White circle arrows indicate rotational symmetry axes, while grey circle arrows identify axes of axiotaxy observed in reciprocal space maps..... 155

Figure 5-8 Left: Experimental x-ray diffraction MnP(211) pole figure with calculated MnP{001} axiotaxial rings centered around GaP{110}, for sample GMP(T650). Right: Close-up of the MnP{211} pole figure. (b) Illustration of the rotation of the MnP nanoclusters around the GaP(110) normal within the spherical representation of the MnP{211} pole figure. The MnP(211) normal (solid line) indicates the orientation of the MnP lattice. The MnP(211) normal (dashed line) indicates the orientation of an hypothetical MnP cluster having the same axiotaxial component. The red arrow around the GaP(110) normal indicates the rotational degree of freedom for this axiotaxial component. P “atoms” are depicted in red, Ga in blue, and Mn in yellow..... 157

Figure 5-9 (a) X-ray diffraction MnP(020) pole figures from samples grown at 650 °C with thickness of 100, 300, and 1100 nm acquired using the linear detector. (b) Relative volume fractions in the various orientation families as a function of the sample thickness (including 30 nm thick sample), according to the group convention defined in Figure 5-10. 160

Figure 5-10 Schematic representation of the notation conventions used in Figure 5-9 and Figure 5-11 based on the seed plane for each orientation family: $(001)_A$: clusters with facet plane GaP(001) and MnP(001)||GaP(110). $(001)_B$: clusters with facet plane GaP(001) and MnP(001)||GaP(110). $\{hhl\}_A$: clusters with facet plane GaP(hhl)-A. $\{hhl\}_B$: clusters with facet plane GaP(hhl)-B. 161

Figure 5-11(a) X-ray diffraction pole figures of the MnP(020) plane for nominally 1100 nm thick samples growth at 600, 650, and 700 °C acquired using the area detector. (b) Relative volume fractions in the various orientation families as a function of T_s 163

Figure 5-12 Schematic diagram illustrating the time (i.e layer thickness) evolution of the microstructure of the GaP matrix and the texture of the MnP clusters during the growth of a GaP:MnP layer at 650 °C. Layer thickness of (a) a few atomic layers, (b) ~30 nm, (c) ~100 nm and (d) ~300 nm. 166

- Figure 5-13 Comparison between the relative volumes fractions determined from angle dependent magnetometry as reported in Ref.[34] and from the X-ray diffraction 3D reciprocal space maps (this work).....171
- Figure 5-14 Results for sample grown at 600 °C: (a) GaP(111) x-ray diffraction pole figure ($d = 3.21\text{-}3.28 \text{ \AA}$) obtained with the area detector. The green, red and yellow arrows define cuts in 3D reciprocal space; the square represents the direction of the two vectors required to define the cut. (b) Spherical representation of the GaP(111) pole figure along with the three cuts defined in (a). (c) Reciprocal space cut associated with the red arrow, from GaP(111) towards GaP(111). The gray arrow corresponds to the reciprocal space vector for GaP(111) and GaP(111) planes. (d) Reciprocal space cut associated with the green arrow, from GaP(111) towards GaP(111). Planes identified in red arise from pile-up defects on GaP(111), while planes labeled in green are from pile-up defects on GaP(111). The red arrow corresponds to the reciprocal space vector for GaP(111) planes (e) Reciprocal space cut associated with the yellow arrow, from GaP(111) towards GaP(111).....177
- Figure 5-15 Schematics of the growth of GaP defects on P-terminated GaP(111) facets with one bond. The faded lattice is the GaP matrix, while the bright lattice corresponds to a GaP grain growing on the matrix. The black lines on the faded lattice represent the P dangling bond. (a) Growth of a GaP grain that sustains epitaxy since the bonding of the new adatoms with the GaP surface involves no rotation. (b) Growth of a GaP grain that induce a stacking fault since the bonding of further adatoms involves a 60° rotation.....178
- Figure 5-16 Image TEM pour une couche de GaP:MnP ayant crû sur GaP(011) pendant 45 minutes à 650 °C, échantillon *GMP(011)*b. Fond clair en vue transversale obtenue pour $g = 002$, près de l'axe de zone $[011]$182
- Figure 5-17 Images TEM pour des couches de GaP:MnP ayant crû sur GaP(111) pendant 15 minutes à : (a) 650 °C; et (b) 600°C. (a) Échantillon *GMP(111)*e. Image TEM fond clair en vue transversale obtenue pour $g = 111$, près de l'axe de zone $[110]$. (b) Échantillon *GMP(111)*d. Image TEM fond clair en vue transversale obtenue à l'axe de zone $[110]$183
- Figure 5-18 Figures de pôles des plans GaP{111} pour des couches de GaP:MnP ayant crû sur un substrat GaP(111).....186

- Figure 5-19 Figures de pôles des plans $\text{MnP}\{020\}$ et $\text{MnP}\{002\}$ de l'échantillon $\text{GMP}(011)b$ (couche obtenue à 650 °C pendant 45 minutes)..... 189
- Figure 5-20 Figures de pôles des plans $\text{MnP}\{020\}$ des échantillons $\text{GMP}(011)a$, $\text{GMP}(011)b$ et $\text{GMP}(011)c$ [couche ayant crû sur des substrats $\text{GaP}(011)$ pour des températures de croissance de 600, de 650 et de 700 °C]. Note : La figure de pôles de l'échantillon crû à 650 °C est différente de celle présentée à la Figure 5-19 bien qu'il s'agisse du même échantillon. Les figures de pôles présentées ici ont été réalisées sur un montage différent, équipé d'un détecteur plan ou lieu d'un détecteur linéaire. C'est ce qui explique l'intensité réduite des signaux de diffraction..... 192
- Figure 5-21 Figures de pôles des plans $\text{MnP}\{211\}$ et $\text{MnP}\{121\}$ de l'échantillon $\text{GMP}(111)a$ (couche de $\text{GaP}:\text{MnP}$ obtenue à 650 °C pendant 45 minutes). 194
- Figure 6-1 L'interface entre MnP et GaP pour l'orientation *red circle*. Les flèches indiquent le désaccord d'épitaxie à la température de croissance et après refroidissement à la température de la pièce. Les cercles rouges correspondent aux atomes de phosphore de la matrice de GaP , et les cercles jaunes aux atomes de manganèse des agrégats de MnP 211

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviations

2θ	Deux faisceaux et un vecteur de diffraction
AFM	Microscopie à force atomique (<i>Atomic force microscopy</i>)
EDS	Spectroscopie énergétique des rayons X (<i>Energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
FT	Faisceau transmis
FC	Refroidissement en présence d'un champ non nul (<i>Field-cooled</i>)
HR-TEM	Microscopie électronique en transmission à haute résolution (<i>High resolution transmission electron microscopy</i>)
HR-XRD	Diffraction des rayons X à haute résolution (<i>High resolution X ray diffraction</i>)
HWE	Épitaxie à parois chaude (<i>Hot wall Epitaxy</i>)
LT-MBE	Épitaxie à jets moléculaires à basse température (<i>Low temperature molecular beam epitaxy</i>)
MBE	Épitaxie à jets moléculaires (<i>Molecular beam epitaxy</i>)
MCTMn	Méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyle
MOVPE	Épitaxie en phase vapeur aux organométallique (<i>Metal organic vapour phase epitaxy</i>)
MQCA	<i>Magnetic quantum-dot cellular automata</i>
PEELS	Spectroscopie en parallèle de la perte d'énergie des électrons (<i>Parallel electron energy lost spectroscopy</i>)
PH ₃	Phosphine
RBS	Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (<i>Rutherford back scattering</i>)
RHEED	Diffraction-réflexion d'électron de haute énergie (<i>Reflection high-energy electron diffraction</i>)
RTA	Recuit thermique rapide (<i>Rapid thermal annealing</i>)

SAED	Diffraction des électrons (<i>Selected-area electron diffraction</i>)
SC:FM	Réfère à des structures semi-conductrices et ferromagnétiques
SMD	Semi-conducteurs magnétiques dilués (<i>DMS : dilute magnetic semiconductors</i>)
SSE	Épitaxie en phase solide (<i>Solid state epitaxy</i>)
TBP	Tertiarybutylphosphine
TEM	Microscopie électronique en transmission (<i>Transmission electron microscopy</i>)
TMGa	Triméthylgallium
XRD	Diffraction des rayons X (<i>X ray diffraction</i>)
ZB	Zincblende
ZFC	Refroidissement à champs nul (<i>Zero-field-cooled</i>)

Notation

GaAs:Mn	Indique une couche de GaAs avec une concentration de Mn non définie
Ga _{1-x} Mn _x As	Semi-conducteur magnétique dilué où une concentration x de Mn remplacent de façon substitutionnelle le Ga
GaP:MnP	Couches minces hétérogènes où des agrégats ferromagnétiques aux tailles nanométriques de MnP sont encastrés dans une matrice épitaxiale de GaP
GaAs:MnAs	Couches minces hétérogènes où des agrégats ferromagnétiques aux tailles nanométriques de MnAs sont encastrés dans une matrice épitaxiale de GaAs
MnP/GaP(001)	Couches minces ferromagnétiques de MnP crûes sur un substrat GaP orienté (001)
MnAs/GaAs(001)	Couches minces ferromagnétiques de MnAs crûes sur un substrat de GaAs orienté (001)

Symboles

$^{\circ}$	Degré
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celcius
I	Intensité
λ	Longueur d'onde du rayonnement X
d_{hkl}	Espacement interplanaire entre les plans d'indices (hkl)
θ	Angle de Bragg
$\Delta\theta$	Différence angulaire entre deux pics de diffraction
\AA	Ångström
a	Paramètre de maille
nm	Nanomètre
μm	Micromètre
d	Espacement interplanaire
ϕ	Flux de gaz lors de la croissance par MOVPE
ψ	Angle entre la normale de la surface d'un échantillon et toute autre direction (Inclinaison)
φ	Angle de rotation autour de la normale de la surface d'un échantillon (Angle azimutal)
ω	Angle d'incidence des rayons X par rapport au porte échantillon sur le montage de cartographie de l'espace réciproque
D_{moy}	Diamètre moyen d'une distribution d'agrégats
2θ	Angle entre le faisceau d'incidence des rayons X et le centre du détecteur
χ	Inclinaison du porte échantillon sur le montage de cartographie de l'espace réciproque

ϕ	Angle azimutal du porte échantillon sur le montage de cartographie de l'espace réciproque
$\Delta\psi$	Résolution selon l'angle ψ
$\Delta\phi$	Résolution selon l'angle ϕ
Δd	Résolution selon l'espacement interplanaire
t	Épaisseur d'une couche épitaxiale
$\Delta\omega$	Espacement angulaire entre les franges de Pendellösung
ϕ	Angle entre la normale du plan de diffraction et de la surface de l'échantillon (franges de Pendellösung)
K	Kelvin
eV	Électronvolt
E_g	Énergie de la bande interdite (<i>Energy gap</i>)
V	Volt
g	Gramme
x	Concentration de Mn dans $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$
(hkl)	Plan cristallographique
{hkl}	Famille de plans cristallographiques
$\langle uvw \rangle$	Direction dans l'espace réel
[uvw]	Famille de directions dans l'espace réel
R_p	Profil de la profondeur de pénétration des ions implantés (parcours projeté)
ΔR_p	Largeur de distribution du profil d'implantation
Mn/cm^2	Dose de manganèse implanté
sccm	<i>Standard cubic centimeter per minute</i> à pression et température standard
mTorr	Millitorr
μmole	Micro mole

mrاد	Milli radian
min	Minutes
<i>s</i>	Secondes
J_V	Flux d'élément V
J_{III}	Flux d'élément III
<i>g</i>	Vecteur de diffraction
<i>n</i>	Ordre de diffraction
<i>n</i> -type	Substrat dopé <i>n</i>
<i>p</i> -type	Substrat dopé <i>p</i>
at. %.	Concentration atomique
kOe	Kilo Oersted
μ_B	Magnéton de Bohr
T_s	Température de croissance

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – Propriétés structurales déterminées par microscopie électronique en	
Transmission.....	237
ANNEXE 2 – Orientation cristallographique et plans d'habitats déterminés par TEM.....	239
ANNEXE 3 – Cartographie de l'espace réciproque.....	247
ANNEXE 4 – Double diffraction et franges de Moiré.....	253
ANNEXE 5 – Calcul des déformations résiduelles.....	255

Chapitre 1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1.1 Contexte : l'intégration de matériaux magnétiques aux semi-conducteurs

Depuis une vingtaine d'années, un vaste effort est consacré à l'intégration de matériaux magnétiques dans les technologies de composants à semi-conducteurs. La présence de matériaux magnétiques peut introduire de nouvelles fonctionnalités basée sur des effets de magnétorésistance, magnéto-optiques et de polarisation des spins des porteurs de charge. Le principal défi dans ce domaine est d'obtenir des matériaux ayant des propriétés magnétiques à la température ambiante et qui soient également compatibles avec la croissance des semi-conducteurs. En effet, les structures cristallines des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques étant habituellement très différentes, l'intégration est souvent problématique, ce qui stimule considérablement la recherche dans le domaine de la croissance épitaxiale.

Dans ce contexte, les couches épitaxiales hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques (SC:FM) représentent des matériaux très prometteurs pour certaines applications. Ce sont des couches minces hétérogènes où des agrégats ferromagnétiques aux tailles nanométriques sont encastrés dans une matrice épitaxiale d'un semi-conducteur III-V¹. La Figure 1-1 montre un exemple de ce type de matériaux : on y voit des agrégats de MnP (5-50 nm) encastrés dans une matrice épitaxiale de GaP (GaP:MnP). La figure résume les attraits technologiques de cette classe de matériaux et indique l'axe de recherche des travaux présentés dans la présente thèse.

¹ Dans le domaine, on utilise la notation suivante pour faire référence à ces matériaux hétérogènes: alliage III-V:alliage de l'agrégat. Par exemple, pour une matrice de GaAs avec des agrégats de MnAs, on note GaAs:MnAs. Pour faire référence à des couches hybrides ferromagnétiques/semi-conductrices, par exemple à des couches minces ferromagnétiques ayant crû en surface d'un alliage III-V, nous utiliserons la notation suivante : alliage de la couche/alliage III-V. Par exemple, MnAs/GaAs(001) désigne une couche de MnAs ayant crû sur une surface de GaAs orientée (001).

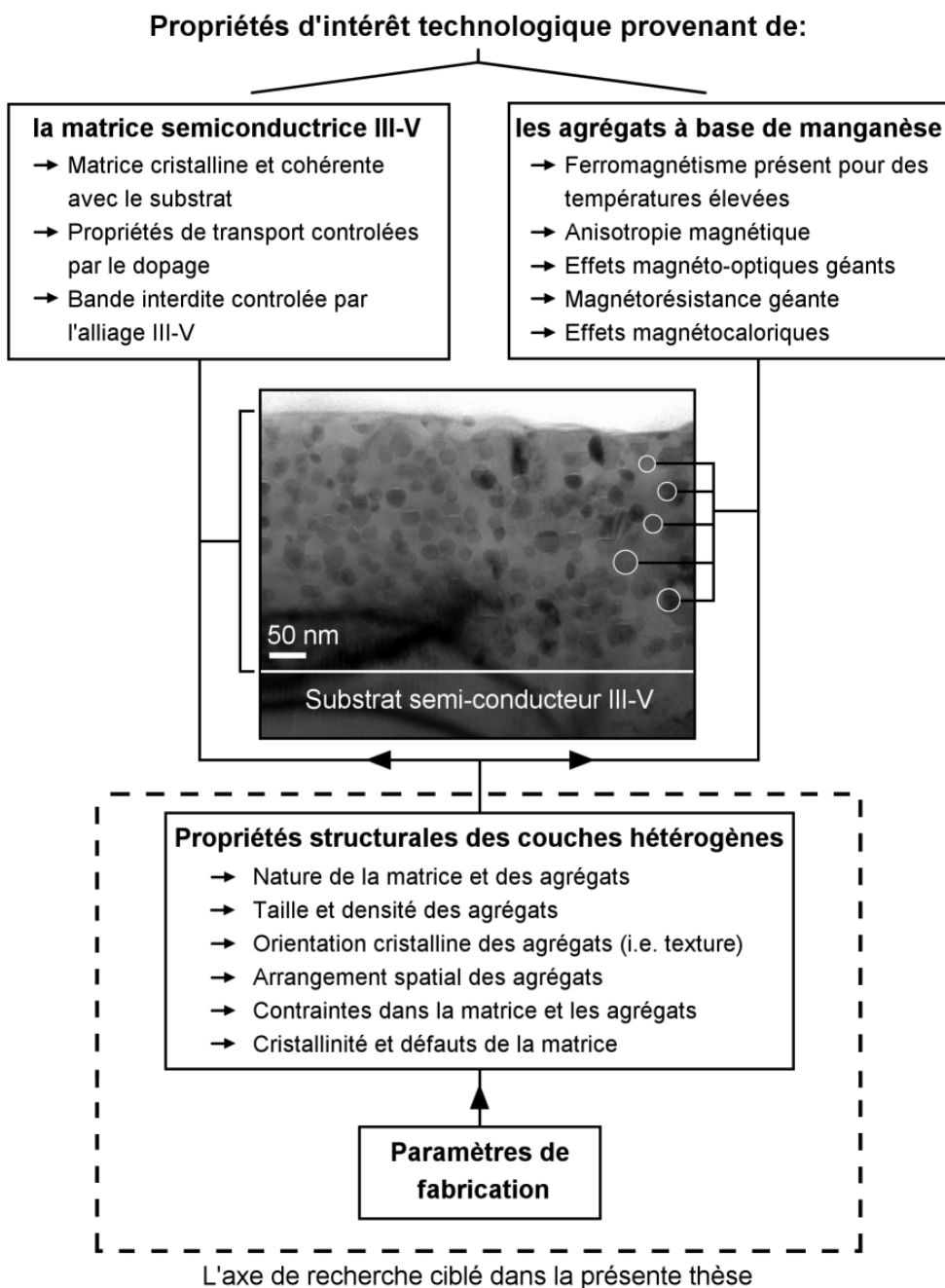


Figure 1-1 Couches hétérogènes SC:FM : attrait technologique et contexte de la recherche. Au centre : une image de microscopie électronique en transmission d'une couche hétérogène de GaP:MnP. Les encadrés supérieurs résument les propriétés d'intérêts technologiques de ce type de matériau. L'encadré du bas indique les propriétés structurales qui influencent les propriétés fonctionnelles des couches hétérogènes. L'encadré pointillé indique l'axe de recherche ciblé dans la présente thèse.

Pour fabriquer ces matériaux, on introduit un précurseur de manganèse dans la phase vapeur pendant la croissance épitaxiale d'une couche semi-conductrice de type III-V. Selon les paramètres de croissance, il est possible de faire croître des agrégats ferromagnétiques dans la matrice III-V (nous reviendrons sur cet aspect dans la prochaine section). On utilise principalement le manganèse, car les alliages qu'il forme avec les éléments III et V sont en général ferromagnétiques à des températures voisines de la température ambiante. Dans les couches hétérogènes III-V à base de manganèse, les agrégats formés sont en général des pnictures de manganèse, un alliage entre le manganèse et l'élément V. Le Tableau 1-1 présente la structure cristallographique et la température de Curie des pnictures les plus fréquemment observés dans les couches hétérogènes. Ces composés possèdent des températures de Curie proches de la température de la pièce ou supérieures à celle-ci. Les couches minces ainsi obtenues possèdent donc des propriétés ferromagnétiques au voisinage de la température ambiante, et certaines sont intégrables aux technologies des semi-conducteurs si la matrice III-V demeure cristalline et croît épitaxialement sur le substrat. Le caractère épitaxial de la matrice permet d'envisager la croissance de couches ferromagnétiques dans des hétérostructures semi-conductrices. La matrice semi-conductrice offre aussi d'autres avantages. Par exemple, il est possible de modifier les propriétés de transport en dopant la matrice III-V, bien que la mobilité soit probablement réduite par la présence des agrégats. De plus, un grand nombre d'alliages III-V ont une bande interdite directe ajustable selon la composition de l'alliage, une propriété potentiellement importante pour les applications en optoélectronique.

Tableau 1-1 Structure cristalline et température de Curie des pnictures de manganèse

Alliage	Structure	Paramètre de maille (Å)			Température de Curie (K)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
MnP*	Orthorhombique	3,172 ^a	5,918 ^a	5,258 ^a	291 ^b
		5,917 ^b	5,260 ^b	3,173 ^b	
MnAs-α	Hexagonale	3,720 ^c	---	5,720 ^c	318 ^d
MnAs-β	Orthorhombique (entre 313 et 398 K)	3,676 ^h	6,379 ^h	5,720 ^h	318
MnSb	Hexagonale	4,128 ^e	---	5,788 ^e	587 ^f
MnBi	Hexagonale	4,285 ^e	---	6,113 ^e	628 ^g

* Dans la littérature, plusieurs définitions des axes *a*, *b*, *c* sont utilisées pour le MnP. La structure MnP est une structure quasi hexagonale. La définition donnée par Kjekshus et Pearson tient compte de cette caractéristique où l'axe *a* est « le petit axe » et l'axe *c* est le « grand axe ». Cependant, dans la présente thèse nous avons préféré utiliser la notation utilisée par Huber et Ridgley où l'axe *c* correspond au « petit axe hexagonal » et l'axe *b* au « grand axe hexagonal ».

^a A. Kjekshus et W.B. Pearson, Proc. Solid State Chem. **1**, 112 (1964)

^b E.E. Huber et D.H. Ridgley, Phys. Rev. **135**, A1033 (1964).

^c T. Suzuki et H. Ido, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3149 (1982)

^d I. Teramoto et A.M.J.G. Van Run, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1347 (1968)

^e B.T.M. Willis et H.P. Rooksby, Proc. Phys. Soc. **67**, 290 (1954)

^f Y. Noda, M. Shimada, et M. Koizumi, J. Solid State Chem. **49**, 215-218 (1983)

^g T. Chen et W. Stutius, IEEE Trans. Magn. **10**, 581 (1974)

^h R. H. Wilson et J. S. Kasper, Acta Crystallogr. **17**, 95 (1964).

Note: Les données présentées dans ce tableau proviennent du « *handbook* » de Landolt-Börnstein (Réf.[1]).

La présence d'agrégats ferromagnétiques dans une épicoche semi-conductrice est à l'origine de plusieurs fonctionnalités magnétiques remarquables. Des études sur les couches hétérogènes ont révélé la présence d'effets magnéto-optiques et galvanomagnétiques géants pouvant être utilisés pour le développement de nouveaux dispositifs magnéto-optiques et magnéto-électroniques. Par exemple, des effets Kerr et Faraday ont été mesurés dans des couches de GaAs:MnAs [2–4] et de GaP:MnP [5], et il a été proposé d'utiliser ces effets pour le développement d'isolateurs optiques intégrés sur un substrat semi-conducteur [6]. Une étude de

Tanaka *et al.* sur le système GaAs:MnAs suggère que l'effet Faraday dépend de la taille et de la densité d'agrégats [7]. Des études théoriques [8], [9] et expérimentales sur des couches minces de MnSb [10], [11] et de MnBi [12] ont montré que ces composés possèdent aussi d'importants effets magnéto-optiques. En ce qui concerne les effets galvanomagnétiques, plusieurs études rapportent une importante magnétorésistance dans des couches hétérogènes de GaAs:MnAs [13–15]. Pour ce système, il a été prédit [16] et montré expérimentalement [17], [18] que la magnétorésistance peut être ajustée par la densité et l'arrangement spatial des agrégats ferromagnétiques. Une magnétorésistance très grande a aussi été rapportée pour des îlots de MnSb ayant crû sur GaAs [19]. Des travaux récents ont également montré des effets de polarisation des spins très prometteurs pour le développement de dispositifs spintroniques nanométriques. Hai *et al.* ont rapporté des temps de relaxation de spin extrêmement longs (10 μ s à 2 K – sept ordre de grandeur plus long que ce qui est rapporté dans les couches minces métalliques conventionnelles) dans une jonction tunnel magnétique (MTJ : *magnetic tunnel junction*) composée d'un agrégat ferromagnétique de MnAs encastré dans une matrice de GaAs [20]. Le même groupe de recherche a également observé des effets de valve de spins (*spin-valve effect*) par transport balistique (sous les 90 K) dans une hétérostructure de couches hétérogènes à base de MnAs:GaAs [21]. Ces deux travaux indiquent que les couches hétérogènes sont des candidats possibles pour l'injection et la détection de courant de spin polarisé dans d'éventuels dispositifs spintroniques. Finalement, des études sur des matériaux massiques de MnP et de MnAs ont montré des effets magnétocaloriques (colossaux pour le MnAs) pouvant être mis à profit pour des applications de réfrigération magnétique [22–24]. Dans le cas du MnP, il a été montré que l'orientation cristallographique des grains avait un impact majeur sur l'effet magnétocalorique. De plus, pour le développement d'applications technologiques, on mentionne qu'il serait souhaitable de pouvoir ajuster l'orientation cristallographique des grains par rapport aux axes cristallographiques de la matrice afin d'optimiser les performances des dispositifs [22].

L'intérêt pour les couches épitaxiales hétérogènes provient donc de leurs fonctionnalités magnétiques et de leur compatibilité avec la technologie des semi-conducteurs III-V. Plusieurs travaux présentés dans le survol ci-dessus mettent en évidence le fait que les fonctionnalités magnétiques sont essentiellement gouvernées par les propriétés magnétiques intrinsèques des agrégats (nature de l'alliage) et par leurs caractéristiques structurales, telles que la taille, la distribution de taille, la forme, la densité, la texture (i.e. distribution de l'orientation cristalline

des grains), l'arrangement spatial et les contraintes (agrégats et matrice). L'exploitation de ces fonctionnalités dans des couches semi-conductrices requiert une régulation de la microstructure des agrégats et de la matrice, mais aussi une compréhension détaillée des mécanismes de croissance épitaxiale. Nous croyons que cette compréhension commence par une caractérisation approfondie de la microstructure des couches en fonction des paramètres de croissance. La présente thèse s'inscrit donc dans cette démarche et propose une étude détaillée des aspects de la croissance épitaxiale, de la structure des couches hétérogènes et des corrélations entre structure et conditions de croissance.

1.2 Motivation : défis et problèmes associés à la croissance et à la caractérisation structurale de couches hétérogènes SC:FM

Les couches hétérogènes SC:FM sont apparues avec l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués (SMD) à base de semi-conducteurs III-V. Ces composés sont des couches minces homogènes où des atomes d'un élément magnétique (manganèse ou équivalent) remplacent les atomes de l'élément III (gallium ou équivalent). Par exemple, une couche de GaAs avec incorporation de manganèse substitutionnelle en faible proportion correspond à l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, qui est alors considéré un SMD. Les études récentes rapportent des limites de solubilité du manganèse de l'ordre de 10 % dans GaAs (similaire pour GaP). Cela a été rendu possible grâce à l'optimisation des techniques de dépôt et des conditions de croissance. Autrement, l'incorporation de Mn amène une séparation de phase caractérisée par la formation d'agrégats ferromagnétiques (nous verrons plus loin que le système hétérogène est énergétiquement plus stable que le système homogène). Ainsi, lors de la croissance des SMD il arrive pour certains paramètres de croissance que des agrégats ferromagnétiques apparaissent et modifient les propriétés magnétiques du composé homogène. Initialement, la présence de tels agrégats dans la matrice semi-conductrice ne présentait que peu d'intérêt, et le matériau hétérogène était considéré indésirable. La particularité des SMD, qui en font des candidats prometteurs pour des dispositifs spintroniques, provient de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport caractérisées par une polarisation des spins des porteurs de charge [25]. Par contre, cette caractéristique est présente seulement dans les couches homogènes de grande qualité cristallographique. La présence d'agrégats magnétiques modifie considérablement les propriétés magnétiques, en général de façon positive, mais le transport d'un courant polarisé en spin

pourrait disparaître. Bien que les couches hétérogènes ne semblent pas *a priori* très intéressantes pour des dispositifs basés sur le transport de spin, leur intérêt est apparu graduellement avec les travaux cités précédemment (section 1.1) qui mettent en évidence la présence de fonctionnalités magnétiques prometteuses, comme l'effet magnéto-optique géant, possiblement ajustables par la structure des agrégats. Cet intérêt a grandi au point que récemment un nouveau nom est apparu pour désigner ces matériaux, CMS (pour *condensed magnetic semiconductor*), en opposition au DMS (pour *diluted magnetic semiconductor*).

L'intérêt pour les des couches hétérogènes SC-FM est récent (fin des années 90), et les études sur la fabrication de ce genre de matériaux sont relativement peu nombreuses. La littérature sur le sujet est disparate, et beaucoup de travaux rapportent essentiellement l'observation d'agrégats, mais sans une description détaillée des phénomènes présents lors de la fabrication. *Par conséquent, le principal défi dans le domaine de la croissance des couches hétérogènes est de mieux comprendre les mécanismes de formation des agrégats, dans le but de réguler les caractéristiques structurales des agrégats et de la matrice lors de la croissance.* L'ajustement des caractéristiques structurales des agrégats est requis pour ajuster les propriétés magnétiques des couches. Les caractéristiques principalement visées sont : la taille, la distribution de taille, la forme, la densité, la distribution spatiale, la structure, l'orientation cristallographique et la nature des agrégats. De plus, une intégration adéquate des couches hétérogènes à la technologie des semi-conducteurs requiert un ajustement des aspects structuraux de la matrice semi-conductrice : interfaces matrice/substrat, interfaces matrice/agrégats, contraintes et défauts. Puisque l'intérêt pour cette classe de matériaux est récent, il y a peu d'information sur le lien entre les propriétés structurales des couches et les paramètres de croissance. De plus, notre connaissance des mécanismes de formation des agrégats est encore relativement limitée. À cela s'ajoutent plusieurs difficultés techniques en ce qui concerne la caractérisation structurale des agrégats. Dans les sous-sections suivantes, nous exposerons brièvement les défis et problèmes qui ont motivé les travaux présentés dans la thèse.

1.2.1 La formation des agrégats

La fabrication de couches hétérogènes SC:FM peut se faire selon trois méthodes. Les deux méthodes les plus couramment rapportées consistent essentiellement à introduire des atomes de manganèse dans une couche d'un semi-conducteur III-V et de recuire cette couche à

des températures comprises entre 500 et 900 °C pendant un temps déterminé. L'introduction de manganèse se fait soit par la croissance d'une couche homogène de type $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ou par implantation ionique de Mn. Dans les deux cas, l'obtention d'une couche hétérogène doit se faire en deux étapes : (1) l'obtention d'une couche avec incorporation de manganèse et (2) un recuit thermique permettant la formation d'agrégats à base de Mn. Une fois le recuit terminé, on obtient une couche où des agrégats ferromagnétiques sont encastrés (avec des orientations bien précises) dans la matrice semi-conductrice. La troisième méthode consiste à faire croître la couche par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). La croissance par MOVPE nécessite une température de dépôt généralement élevée (450-900 °C). Dans ce cas, aucun recuit n'est nécessaire : lors du dépôt les précurseurs des éléments chimiques (ex. : élément-III, élément-V et manganèse) sont présents simultanément dans la chambre et les observations suggèrent que les agrégats se forment en même temps que la matrice. Nous présenterons au chapitre 2 les travaux expérimentaux obtenus à partir de ces trois méthodes ainsi qu'une description plus détaillée des connaissances sur les mécanismes de formation des agrégats. Pour l'instant, nous nous limitons à un survol des mécanismes conduisant à la formation des agrégats (les détails sont présentés à la section 2.2).

La formation d'agrégats dans les semi-conducteurs magnétiques dilués est un phénomène répandu. C'est d'ailleurs ce qui rend la fabrication de SMD homogène si difficile, car le système tend fortement vers une séparation de phase, d'abord parce que les atomes de Mn dans certains composés III-V ont une forte tendance à s'agglomérer sous forme de dimère, trimère, etc. [26–29], ensuite, parce que l'énergie libre du système hétérogène (ex. : GaAs:MnAs) est plus faible que celle du système homogène (ex. : $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) [30–33]. Ainsi, l'augmentation de la température associée à un recuit ou à une épitaxie favorise la diffusion des atomes de Mn et fait s'amorcer leur agglomération. On peut supposer que ces agglomérations vont agir comme sites de germination pour la formation des futurs agrégats ferromagnétiques. Puisque l'état hétérogène est plus stable que l'état homogène, pour chaque agrégat formé l'énergie libre du système diminue, ce qui « constitue la force motrice » (en anglais, *driving force*) à la séparation de phase. De plus, comme les agrégats possèdent des structures cristallographiques généralement très différentes de la matrice semi-conductrice, les énergies élastiques et d'interface vont également contribuer à la formation des agrégats (stabilité des phases), mais aussi à leurs propriétés structurales (taille, forme, distribution spatiale, etc.). Les phases les plus stables seront celles qui

minimisent la déformation et l'énergie d'interface. Cette différence de structure entre les agrégats et la matrice devrait aussi favoriser des couches fortement texturées ayant des orientations qui minimisent la déformation structurale et l'énergie de surface et d'interface. Dans ce contexte, l'étude de la texture des couches hétérogènes est un élément central à la compréhension des mécanismes de formation des agrégats.

Pour les fins de notre thèse nous avons choisi de fabriquer les couches hétérogènes par MOVPE, car c'est une technique polyvalente (voir les raisons à la fin de la section 1.3) et adaptée à la croissance de couches hétérogènes. En effet, la croissance par MOVPE des composés III-V nécessite des températures de croissance comprises entre 450 et 900 °C, ce qui est suffisamment élevé pour lancer la formation d'agrégats sans l'utilisation d'un recuit *a posteriori*. Sachant que la formation d'agrégats est essentiellement gouvernée par les propriétés thermodynamiques du système, il est raisonnable de croire que les couches obtenues par MOVPE sont semblables à celles obtenues par recuit. Cependant, la croissance par MOVPE présente une différence importante par rapport aux techniques par recuit : les processus de croissance tels que la diffusion ou la désorption sont dominants en surface plutôt qu'en volume. Lors du dépôt par MOVPE les atomes de Mn arrivent à la surface où ils vont diffuser, s'incorporer ou désorber. Cela suggère que les agrégats vont également pouvoir amorcer leur germination en surface (ou du moins en partie) et simultanément évoluer dans la matrice (voir section 2.5). La formation d'agrégats devrait être plus favorable en surface qu'en volume puisque la diffusion des Mn y est plus facile. De plus, les contributions des énergies élastiques et d'interface vont être différentes pour des agrégats formés en surface plutôt qu'en volume.

Ces différents éléments associés à la croissance par MOVPE n'ont toutefois pas été vérifiés jusqu'à présent, car très peu d'études (voir section 2.5) ont été faites sur la fabrication de couches hétérogène par MOVPE. Il existe peu d'information concernant l'influence des paramètres de croissance sur la microstructure de couches hétérogènes ayant crû par MOVPE et sur les mécanismes de croissance présents. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer une étude détaillée sur la croissance de couches hétérogènes par MOVPE.

1.2.2 Caractérisation et propriétés structurales

Texture des agrégats

Les pnictures de manganèse sont des matériaux ayant des anisotropies magnétocristallines très élevées (Réf. [1]), ce qui se traduit par un champ magnétique interne permanent très fort à l'intérieur du composé dans sa phase ferromagnétique. La présence de cette anisotropie magnétocristalline fait en sorte que les propriétés magnétiques effectives de la couche dépendent fortement de la texture des agrégats ferromagnétiques [34], [35]. Ceci signifie que l'orientation cristallographique des agrégats (i.e. la texture) modifie fortement l'aimantation de la couche. En général, il est préférable que les agrégats possèdent une orientation cristallographique unique afin de maximiser l'aimantation dans une direction donnée. Par contre, plusieurs études suggèrent que les couches hétérogènes sont généralement fortement texturées [34], [36–39] : les grains adoptent des orientations précises et souvent plusieurs orientations coexistent. Si l'objectif est de maximiser l'orientation cristallographique des grains dans une direction donnée, il faut obtenir une meilleure compréhension des mécanismes qui régissent cette orientation. Pour l'instant, peu d'études ont abordé ce sujet, puisqu'il est techniquement difficile d'obtenir une caractérisation adéquate et précise de la texture. Les techniques de caractérisation conventionnelles utilisées en science des matériaux, telles que la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X (haute résolution ou Bragg-Brentano), sont mal adaptées ou tout simplement incapables de décrire les textures complexes présentes dans les couches hétérogènes. Pour pallier cette difficulté, nous avons utilisé une nouvelle technique de diffraction des rayons X mise au point récemment à l'École Polytechnique de Montréal par M. Simon Gaudet [40]. Cette technique, qui permet d'acquérir une vue d'ensemble du réseau réciproque avec grande précision, fournit une caractérisation complète et détaillée de la texture jusqu'alors inégalée. Des explications plus approfondies à ce propos seront données aux chapitres 2 et 3.

Taille, forme, structure cristallographique, contrainte, densité et distribution spatiale des agrégats

Les propriétés structurales, telles que la structure cristallographique, la taille, la forme, la distribution de contraintes élastiques, la densité et la distribution spatiale des agrégats influencent également les propriétés magnétiques de la couche. Par exemple, la taille des agrégats va modifier la coercivité de la couche. En effet, tous les matériaux magnétiques possèdent une dimension critique (à une température donnée) au-dessous de laquelle ils deviennent super paramagnétiques. Au-dessus de cette taille, les particules sont alors des monodomains magnétiques. L'énergie thermique est alors suffisante pour renverser l'aimantation de façon

cohérente, ce qui se traduit par une contribution à l'aimantation proportionnelle au champ appliqué et donc nulle en absence du champ. En général, cette dimension critique est de l'ordre de quelques nanomètres. Ainsi, si l'on désire obtenir des matériaux ferromagnétiques ayant des coercivités élevées, il faut viser des couches hétérogènes ayant des agrégats d'au moins 20 nm [41]. En ce qui concerne la forme de l'agrégat, elle peut contribuer à l'anisotropie magnétique. La densité et la distribution spatiale des agrégats vont modifier l'aimantation et l'anisotropie magnétique de la couche. Dans certains domaines d'application, l'ajustement de ces différentes propriétés structurales est essentiel afin d'obtenir les propriétés magnétiques désirées. Par exemple, la taille, la forme, la densité et la distribution spatiale des agrégats sont aussi des aspects importants à considérer dans le développement d'application de magnéto-transport. En effet, quelques études récentes montrent que la magnétorésistance d'un ensemble d'agrégats est intimement liée à ces aspects structuraux [16], [17]. Ainsi, un des défis dans le domaine de la croissance des couches hétérogènes est de réguler les propriétés structurales des agrégats pendant la croissance épitaxiale.

Nature des agrégats

Évidemment, la nature des agrégats va aussi influencer les propriétés magnétiques des couches hétérogènes. Nous n'avons qu'à penser à la température de Curie, qui dépend principalement de l'alliage magnétique. Lors de la fabrication des couches hétérogènes, on vise à obtenir le composé magnétique ayant la température de Curie la plus élevée. S'il y a présence de plusieurs composés magnétiques, les fonctionnalités magnétiques de la couche vont être inévitablement modifiées. Par conséquent, il est nécessaire d'identifier correctement les alliages présents dans la couche hétérogène. Il faut également cibler les conditions de croissance favorables à la formation du composé magnétique désiré. Cependant, certains facteurs rendent l'identification difficile dans ce type de couches hétérogènes. Le fait qu'une grande quantité de composés peuvent se former entre les atomes de Mn et les éléments III et V, d'une part, et la possibilité que les agrégats soient fortement texturés, d'autre part, limitent l'efficacité des techniques conventionnelles d'identification. Des explications plus approfondies sur ce problème d'identification seront présentées au chapitre 2. Mentionnons pour l'instant que les travaux effectués dans la présente thèse ont permis de résoudre le problème d'identification des agrégats.

Cristallinité de la matrice semi-conductrice

L'utilisation de couches hétérogènes pour de futures applications magnétiques requiert également une régulation des aspects structuraux de la matrice. L'intégration de couches hétérogènes dans des dispositifs en couches minces nécessite des interfaces couches/substrat abruptes et des surfaces planes permettant la fabrication d'hétérostructures. De plus, la présence de structures magnétiques dans une couche semi-conductrice permet d'envisager des applications de magnéto-transport. Dans de tels cas, il est primordial de minimiser les défauts cristallins, d'obtenir des interfaces agrégat/matrice abruptes et de bien connaître la composition chimique et le dopage de la matrice.

1.3 Objectifs de la thèse

À la lumière des éléments présentés dans la section précédente, il est évident que le développement de nouvelles technologies magnétiques à base de couches hétérogènes repose sur l'ajustement des propriétés structurales des couches minces. Or, la structure est déterminée au moment de la croissance de la couche et est ajustable à partir des conditions de croissance. Par conséquent, nous croyons que l'avancement dans le domaine de la croissance des couches hétérogènes requiert une étude systématique de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales de couches hétérogènes ainsi qu'une caractérisation poussée des propriétés structurales.

L'objectif général de la présente thèse est donc de contribuer à une meilleure compréhension de *l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés microstructurales des couches hétérogènes constituées d'agrégats ferromagnétiques encastrés dans une matrice cristalline semi-conductrice*.

Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier le système hétérogène GaP:MnP et de faire croître les couches par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Les raisons de ces choix sont présentées ci-dessous. Pour atteindre notre objectif général, nous avons planifié notre travail dans le but de répondre aux trois questions scientifiques suivantes :

1) Est-ce possible de fabriquer, par MOVPE, des couches hétérogènes à base de phosphures qui soient épitaxiales et ayant des agrégats répartis uniformément dans la matrice?

Actions entreprises pour y répondre :

- Nous avons exploré la croissance de couches de GaP:MnP et établi la plage de paramètres de croissance permettant de fabriquer des couches épitaxiales de GaP:MnP.

2) Comment les paramètres de croissance affectent-ils la microstructure des agrégats et de la matrice?

Actions entreprises pour y répondre :

- Nous avons déterminé la taille, la densité et la nature des agrégats en fonction des paramètres de croissance (des travaux effectués en parallèle par notre groupe de recherche ont permis d'étudier l'effet de ces propriétés structurale sur les propriétés magnétiques [5], [41]).
- Nous avons caractérisé la déformation, la composition chimique et la présence de défauts cristallins de la matrice semi-conductrice.

3) La texture des agrégats est-elle ajustable par les paramètres de croissance?

Actions entreprises pour y répondre :

- Nous avons caractérisé en détail la texture de couches de GaP:MnP en fonction de la température de croissance, du temps de dépôt (épaisseur) et de l'orientation des substrats. Ceci montre un excellent accord avec l'impact de la texture sur les propriétés magnétiques des échantillons
- Nous avons proposé un modèle de croissance qui explique la texture des agrégats et son évolution en fonction des paramètres de croissance.

Le choix du matériau

Le phosphore de gallium est un semi-conducteur à large bande interdite indirecte (2,26 eV). Dans la mesure où on désire utiliser ce matériau pour des applications magnéto-optiques, il est avantageux d'élargir la plage sur laquelle celui-ci n'absorbe pas la lumière. Par exemple, le GaAs a une bande interdite de 1,426 eV, ce qui limite le fonctionnement d'éventuels dispositifs magnéto-optiques à des longueurs d'onde supérieures à 880 nm (proche infrarouge). Dans le cas du GaP, la plage de fonctionnement est étendue jusqu'à plus de 550 nm, permettant le développement d'applications dans le visible. Une des utilisations possibles de ces matériaux est

leur intégration dans des dispositifs magnéto-optiques utilisés en télécommunication, plus particulièrement des isolateurs de Faraday intégrés aux émetteurs. Dans ce cas, il est important que l'absorption soit la plus faible possible pour les longueurs d'onde utilisées en télécommunication, soit $0,98\text{ }\mu\text{m}$ et $1,3\text{-}1,55\text{ }\mu\text{m}$.

Le paramètre de maille du GaP ($5,4505\text{ }\text{\AA}$) est très près de celui du silicium ($5,431\text{ }\text{\AA}$), facilitant l'intégration des couches hétérogènes de GaP:MnP dans les dispositifs à base de silicium. De plus, il y a très peu d'études concernant les composés hétérogènes à base de phosphures. Puisque nous savons que les phosphures sont à la base de plusieurs dispositifs optoélectroniques (ex. : laser semi-conducteurs et modulateur optique) utilisés en télécommunication (environ $1,55\text{ }\mu\text{m}$), nous croyons qu'une étude sur la croissance d'un matériau magnétique à base de phosphures faciliterait son intégration aux dispositifs existants et permettrait le développement de nouveaux dispositifs.

Le choix de la technique de dépôt:

L'avantage principal de la croissance par MOVPE est qu'elle est beaucoup plus adaptée à la fabrication de phosphures que le dépôt par MBE. En effet, le dépôt de phosphures par MBE nécessite des installations spéciales qui rendent la méthode moins accessible et techniquement plus difficile à manipuler. Cette méthode est aussi idéale si l'on désire obtenir des hétérostructures à base de couches hétérogènes, car il est possible d'ajuster précisément l'épaisseur des couches et de modifier rapidement l'alliage III-V, ce qui est techniquement plus difficile et encombrant à réaliser pour des couches obtenues par recuit thermique. Finalement, la croissance par MOVPE nécessite une température de dépôt suffisamment élevée ($500\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour amorcer la formation d'agrégats, et ce, sans l'utilisation d'un recuit *a posteriori*.

1.4 Organisation de la thèse

Le chapitre qui suit expose l'état actuel des connaissances sur la fabrication des couches hétérogènes SC:FM. Nous y portons une attention particulière aux aspects de croissance et aux propriétés structurales des agrégats et de la matrice semi-conductrice. À la lumière de ce que nous présentons, nous revenons ensuite sur les défis et problèmes associés à la croissance et à la caractérisation structurale de couches hétérogènes ayant crû par MOVPE.

Au chapitre 3, nous décrivons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la présente thèse. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à la technique de caractérisation de cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque, la raison étant que cette technique de diffraction des rayons X est relativement nouvelle et qu'une grande partie des résultats présentés au chapitre 5 repose sur ces mesures.

Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats de nos travaux effectués pour tenter de répondre à nos trois questions de recherche. L'organisation de ces deux chapitres en fonction de nos questions de recherche et des travaux accomplis est résumée à la Figure 1-2. Ces chapitres contiennent des articles publiés (ou soumis) et des sections complémentaires.

Le chapitre 4 présente notre étude exploratoire sur la croissance par MOVPE de couches hétérogènes GaP:MnP. Nous y présentons les résultats qui nous ont permis d'établir la plage de paramètres de croissance permettant de fabriquer des couches minces de GaP:MnP cristallines et épitaxiales. Le chapitre 4 présente également certains résultats concernant l'influence des paramètres de croissance sur la microstructure des couches hétérogènes. On y présente l'effet de la variation du flux de Mn, de la température de croissance et du ratio entre les éléments III et V sur la morphologie de la matrice et certaines propriétés structurales et magnétiques des agrégats.

Au chapitre 5 nous présentons une étude détaillée de la microstructure des agrégats et de la morphologie de la matrice dans des conditions de croissance ciblées. À partir de la combinaison de mesures de cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque et de microscopie électronique à transmission, nous présentons une description détaillée de la nature et de la texture des agrégats ainsi que des défauts cristallins de la matrice. À partir de ces résultats, nous proposons un modèle de croissance des agrégats ferromagnétique dans la matrice. Nous discutons de l'influence des paramètres de croissance sur la texture des agrégats. Le chapitre contient également des résultats supplémentaires sur la microstructure des couches en fonction des paramètres de croissance.

Le chapitre 6 est une discussion générale des résultats, où les éléments d'analyse présentés dans les articles et les sections complémentaires sont mis en commun. Finalement, nous présentons les conclusions de notre travail au chapitre 7, soit une synthèse des principaux résultats et des recommandations pour la poursuite de travaux.

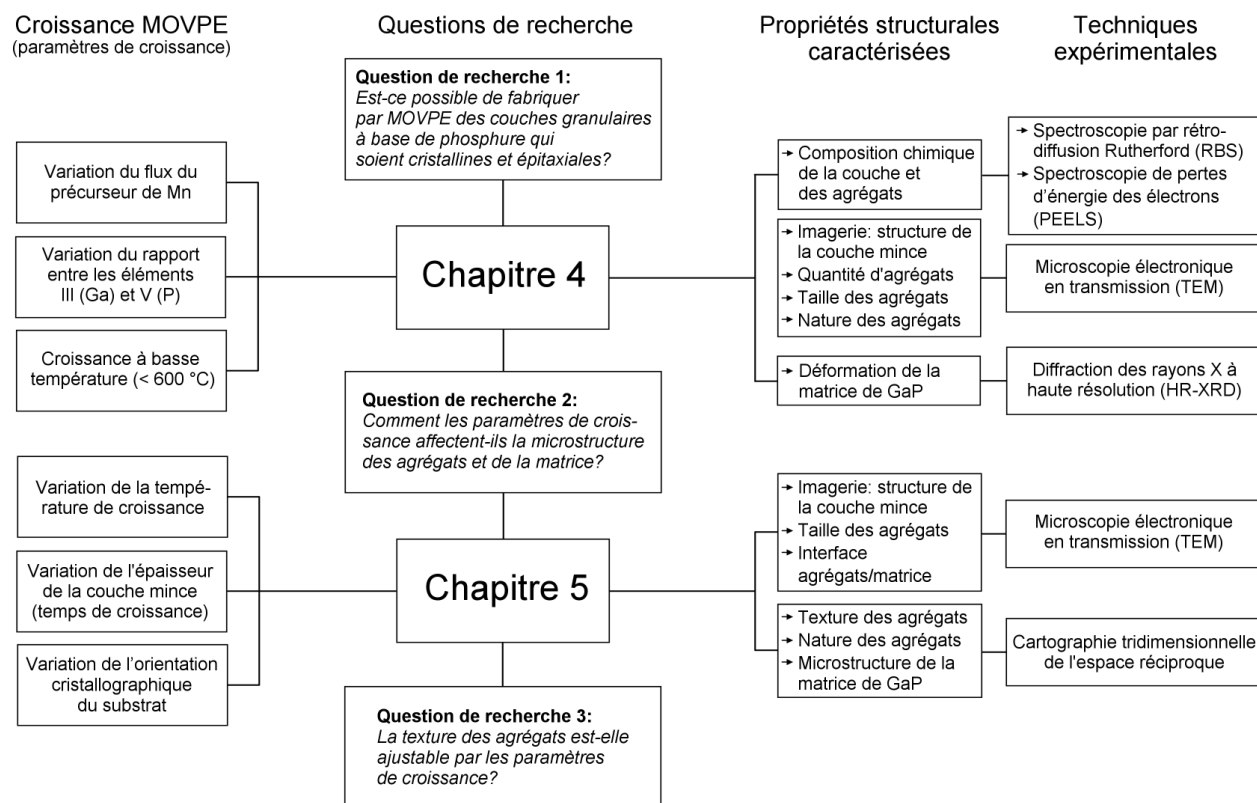


Figure 1-2 Organisation de la thèse et résumé des travaux présentés. La colonne de gauche présente les paramètres de croissance qui ont été étudiés. Les colonnes de droite indiquent les propriétés structurales caractérisées et les techniques expérimentales utilisées.

1.5 Collaboration et communications scientifiques

Les travaux effectués dans la présente thèse sont le fruit de plusieurs collaborations, dont deux particulièrement importantes. D'abord, je tiens à mentionner les travaux de doctorat de Christian Lacroix qui portent sur les propriétés magnétiques des échantillons présentés ici. Ensuite, il est important de souligner les travaux de doctorat de Simon Gaudet sur la texture des matériaux. Il est l'architecte de la méthode de cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque et des outils d'analyse que nous avons utilisés pour traiter ces mesures.

Les travaux de la présente thèse ont mené à la publication d'articles scientifiques dans des revues avec comité de lecture. Ces contributions sont énumérées ci-dessous.

Contributions à des revues avec comité de lecture

Articles publiés

A. de Andrés, R. Ramírez-Jiménez, M. García-Hernández, **S. Lambert-Milot** et R. A. Masut, Confinement effects on the low temperature magnetic structure of MnP nanocrystals, *Applied Physics Letter*, vol. 99, 2011, p. 182506.

A. de Andrés, A. Espinosa, C. Prieto, M. García-Hernández, R. Ramírez-Jiménez, **S. Lambert-Milot** et R. A. Masut, MnP films and MnP nanocrystals embedded in GaP epilayers grown on GaP(001): Magnetic properties and local bonding structure, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, 2011, p. 113910.

G. Monette, C. Lacroix, **S. Lambert-Milot**, V. Boucher, D. Ménard, et S. Francoeur, Giant magneto-optical Faraday effect in GaP epilayers containing MnP magnetic nanoclusters, *Journal of Applied Physics*, vol. 107, 2010, p. 09A949.

C. Lacroix, **S. Lambert-Milot**, P. Desjardins, R. Masut, et D. Ménard, Adjusting the magnetic properties of semiconductor epilayers by the crystallographic orientation of embedded highly anisotropic magnetic nanoclusters, *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 2009, p. 07C119.

C. Lacroix, **S. Lambert-Milot**, P. Desjardins, R. Masut, et D. Ménard, Magnetic anisotropy in GaP(001) epilayers containing MnP nanoclusters observed by angle dependent ferromagnetic resonance measurements, *Journal of Applied Physics*, vol. 103, 2008, p. 07D531.

S. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R.A. Masut, P. Desjardins, M. Garcia-Hernandez, et A. de Andres, Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001), *Journal of Applied Physics*, vol. 104, 2008, p. 083501.

Articles soumis:

S. Lambert-Milot, S. Gaudet, C. Lacroix, D. Ménard, C. Lavoie, R.A. Masut, et P. Desjardins, Determination of the crystallographic orientation of MnP nanoclusters embedded in GaP epitaxial films by three-dimensional reciprocal space mapping, submitted in *Journal of Applied Physics*, JR12-3188, 2012

S. Gaudet, K. De Keyser, **S. Lambert-Milot**, J. Jordan-Sweet, C. Detavernier, C. Lavoie, et P. Desjardins, Three dimensional reciprocal space measurement by x-ray diffraction using linear and area detectors: Applications to texture and defects determination in oriented thin films and nanoprecipitates, submitted in Journal of Vacuum Science & Technology, 2011

Chapitre 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES

Le présent chapitre présente une synthèse des travaux antérieurs portant sur la fabrication et la caractérisation structurale de couches minces hétérogènes SC:FM (ex. : GaAs:MnAs) et de couches minces de pnictures de manganèse [ex. : MnAs/GaAs(001)]. Nous débuterons par un bref historique concernant les des couches hétérogènes à la section 2.1. La section 2.2 présentera un portrait global des mécanismes de formations des agrégats. Aux sections 2.3, 2.4 et 2.5 nous présenterons une description détaillée des propriétés structurales de ces matériaux. La présentation est séparée en fonction des trois méthodes de fabrication des couches hétérogènes : (1) recuit thermique de couches minces de semi-conducteurs magnétiques dilués obtenues par épitaxie à jets moléculaires (MBE), (2) recuit thermique de couches minces semi-conductrices obtenues par implantation d'ions magnétiques, (3) croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Nous porterons une attention particulière à l'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés structurales des couches (nature, taille, densité et orientation des agrégats, structure cristalline de la matrice et des agrégats). La section 2.6 sera un survol des travaux portant sur la fabrication de couches minces de pnictures de manganèse ayant crû sur des surfaces de semi-conducteurs III-V [ex. : MnAs/GaAs(001)]. Pour conclure le chapitre, nous présenterons à la section 2.7 une synthèse des résultats les plus importants dans le but de mettre en lumière les défis et problèmes associés à la fabrication des couches hétérogènes.

2.1 Des semi-conducteurs magnétiques dilués aux couches hétérogènes SC:FM

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (SMD) sont des couches minces épitaxiales et homogènes de semi-conducteurs III-V où des atomes de l'élément III sont généralement substitués de façon aléatoire par des atomes d'un métal de transition dans une proportion de 1 à 10 %. Le manganèse est le métal de transition le plus souvent utilisé étant donné son moment magnétique élevé ($S=5/2$). L'intérêt pour ces matériaux provient de leurs propriétés magnétiques et de transport de charge et de spin, qui en font des candidats très prometteurs pour le développement de dispositifs spintroniques [25]. La fabrication de semi-conducteurs magnétiques dilués a été rapportée pour la première fois en 1989 par l'équipe de Ohno pour une couche de $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [42]. La réalisation d'un semi-conducteur magnétique dilué à base de GaAs ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) [42].

$_{\text{x}}\text{Mn}_{\text{x}}\text{As}$) en 1996 par la même équipe a marqué le début d'un engouement important pour ce genre de matériaux [43]. Depuis, plusieurs études théoriques et expérimentales portant sur cette classe de matériaux ont été rapportées, allant de l'origine du ferromagnétisme jusqu'à la fabrication de dispositifs spintroniques. Comme la présente thèse ne traite pas directement des SMD, nous ne présenterons pas une revue exhaustive de la littérature concernant ces matériaux. Cependant, au lecteur qui désire en connaître davantage sur le sujet, nous suggérons de consulter le chapitre écrit par Sinova & Jungwirth de la Réf.[44] et le site Web du Ferromagnetic Semiconductors Web Project [45].

À la suite de la réalisation de couches de $\text{Ga}_{1-\text{x}}\text{Mn}_{\text{x}}\text{As}$ en 1996, on note que la majorité des études expérimentales subséquentes portent sur ce matériau. Ainsi, la presque totalité des travaux mentionnés dans le présent chapitre se réfère au système $\text{Ga}_{1-\text{x}}\text{Mn}_{\text{x}}\text{As}$ et à son équivalent hétérogène, le GaAs:MnAs . Nous discuterons également de quelques études sur les phosphures, puisqu'elles touchent de près nos travaux sur le GaP:MnP .

Pour fabriquer un semi-conducteur magnétique dilué, on utilise habituellement l'épitaxie à jets moléculaires à des températures inférieures à 300 °C (LT-MBE – *low temperature molecular beam epitaxy*) afin de limiter la précipitation des phases secondaires. La Figure 2-1 présentée par Ohno *et al.* à la Réf.[46] montre la relation entre les propriétés structurales de couches de $\text{Ga}_{1-\text{x}}\text{Mn}_{\text{x}}\text{As}$ et les deux paramètres de croissance les plus importants : la température et la concentration de Mn.

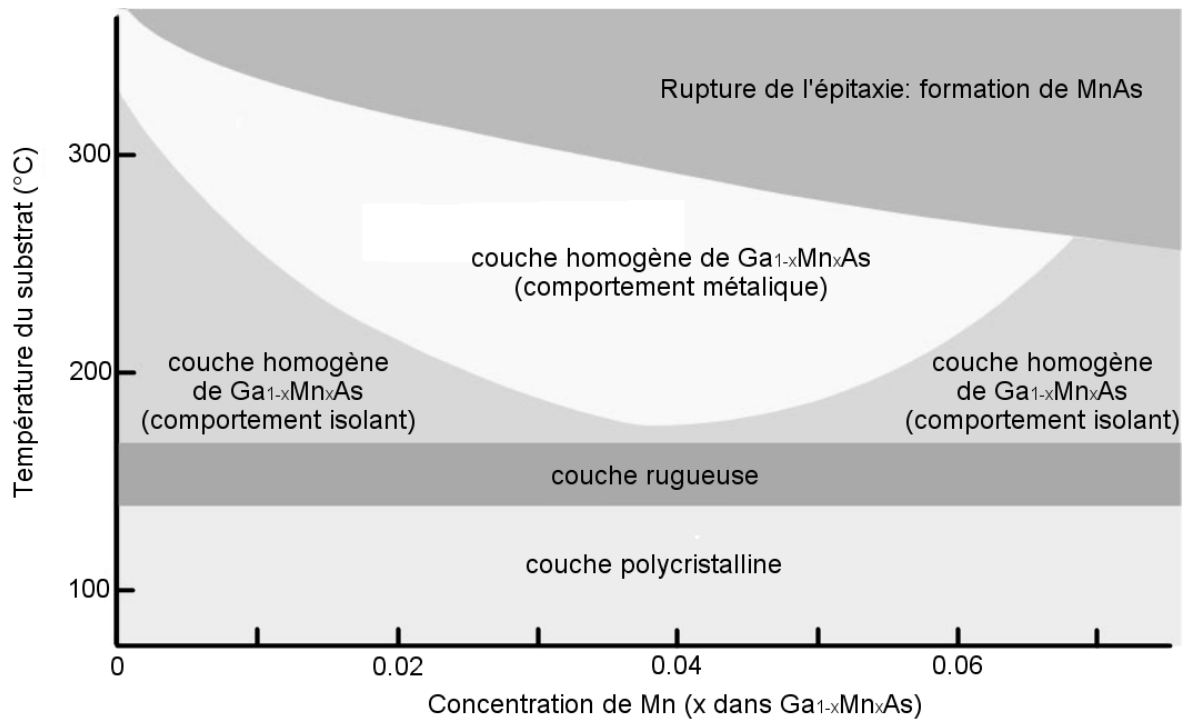


Figure 2-1 Diagramme montrant la relation entre les propriétés structurales des couches de Ga_{1-x}Mn_xAs obtenues par épitaxie à jets moléculaires à basse température (LT-MBE) et les deux paramètres de croissance les plus importants, la température du substrat et la concentration de manganèse. Source : image adaptée de la Réf.[46]

L'obtention d'une couche homogène d'un semi-conducteur magnétique dilué est possible seulement pour des températures situées entre 175 °C et ~300 °C et pour des concentrations de Mn inférieures à $x = 0,08$. Pour cette plage de paramètres de croissance, on obtient des couches épitaxiales semi-conductrices, homogènes et cohérentes avec le substrat de GaAs. Pour des concentrations élevées de Mn [47] ou des températures élevées (> 300 °C), la croissance devient hétérogène et des agrégats de MnAs sont détectés en surface. Pour des températures de croissance supérieures à 400 °C, Ohno *et al.* mentionnent qu'aucun ordre épitaxial n'est observé [46]. Munekata *et al.* ont également rapporté qu'à 580 °C il y a accumulation de Mn en surface [42]. Les SMD n'ont d'intérêt que si les couches obtenues sont homogènes, exemptes de défauts (ex : manganèse interstitiel et antisites d'arsenic) et si la distribution des Mn est aléatoire. La formation d'agrégats doit être évitée, car leur présence modifie les propriétés magnétiques et de transport des SMD. En effet, la particularité des SMD provient du ferromagnétisme qui induit

une polarisation des spins des porteurs de charges. C'est cette polarisation qui permet d'envisager le développement de dispositifs spintroniques. Or, la polarisation des spins des porteurs de charges se réalise lorsque la couche est homogène et que les atomes de manganèse sont substitutionnels aux atomes de l'élément III. La difficulté actuelle dans le domaine des dispositifs à base des SMD est d'obtenir des couches homogènes ayant des températures de Curie dépassant la température de la pièce. Pour l'instant, les couches optimisées obtenues possèdent des températures de Curie n'excédant pas 170 K. C'est cette faible température critique qui a généré l'intérêt pour les couches hétérogènes, qui, contrairement aux SMD, possèdent des propriétés ferromagnétiques à la température ambiante. De plus, les couches hétérogènes possèdent des propriétés intéressantes (section 1.1) qui permettent d'envisager de nouvelles applications.

Les études sur la croissance des SMD indiquent que l'augmentation de la température provoque un changement de régime de croissance caractérisé par la rupture de l'épitaxie de la couche homogène et la présence d'agrégats ferromagnétiques en surface. Cependant, les conditions de croissance utilisées pour la fabrication de couches homogènes ne sont pas optimisées pour l'obtention de couches hétérogènes caractérisées par des agrégats répartis uniformément dans la matrice. Pour obtenir une couche hétérogène SC:FM proprement dite, il faut procéder en deux étapes. La méthode la plus courante consiste à obtenir une couche d'un semi-conducteur III-V incorporé d'atomes de Mn et de la recuire à des températures élevées (de 500 à 900 °C). L'incorporation d'atomes de Mn peut être obtenue par la croissance d'un SMD par épitaxie à jets moléculaires à basse température ou par implantation d'ions de Mn dans un substrat III-V. Il existe également une troisième technique, qui consiste tout simplement à faire la croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) à haute température. Dans les prochaines sections, nous allons présenter brièvement ce qui est connu sur les propriétés structurales des couches hétérogènes obtenues selon chaque technique.

2.2 Formation d'agrégats dans une couche hétérogènes SC:FM : considération énergétique

Les travaux sur la croissance de couches hétérogènes montrent que la formation des agrégats est provoquée par l'augmentation de la température de croissance (ou de recuit). Les observations expérimentales mettent en évidence l'apparition d'états hétérogènes métastables qui diffèrent selon la température de croissance. Pour illustrer ces états, utilisons l'exemple du

système hétérogène de GaAs:MnAs obtenu à partir du recuit d'une couche homogène de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Selon la température de recuit, les différents états rapportés sont les suivants :

- $T < 300\text{ }^\circ\text{C}$: couches homogènes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$
- Recuit entre 300 et 500 $^\circ\text{C}$: agrégats de MnAs-zincblende
- Recuit entre 500 et 800 $^\circ\text{C}$: agrégats de MnAs-hexagonal
- Recuit $> 800\text{ }^\circ\text{C}$: coexistence d'agrégats de MnAs-hexagonal et de MnGa

Nous allons voir à la section 2.3 le détail de la séquence d'événements qui peut expliquer l'apparition de ces états hétérogènes. Pour l'instant, regardons les mécanismes possibles qui mènent à la séparation de phase.

Des études théoriques ont montré que les atomes de Mn incorporés dans un semi-conducteur magnétique dilué ont tendance à se regrouper en formant des complexes de type dimères ($\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}$), trimères ($\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}$ ou $\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{I}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}$), etc. [26–28]. À partir de simulations Monte Carlo, Raebiger *et al.* ont montré que des recuits de plusieurs heures (10-24 h) à des températures comprises entre 200 et 350 $^\circ\text{C}$ favorisent la formation de dimères, de trimères, de tétramères, etc. [28]. Ils mentionnent que la proportion de complexes avec plusieurs atomes de Mn (ex. : trimères et tétramères) augmente avec le temps de recuit. De plus, la quantité de complexes formés augmente avec la température. Pour expliquer cette propension des Mn à l'agglomération, Mahadevan *et al.* proposent un mécanisme basé sur la structure électronique des métaux de transition [29]. À partir de calculs de premier principe (*first principle calculations*), ils montrent que les métaux de transition (Mn, Cr et Fe) possèdent une énergie de liaison très forte entre les niveaux de symétrie t_2 , d'où une forte tendance de ces atomes à s'agglomérer. Ces études suggèrent que dans une couche homogène les atomes de Mn ne sont pas distribués parfaitement aléatoirement dans la matrice, puisqu'ils ont tendance à se regrouper en complexes. Cela signifie qu'il y a dans la couche des variations de concentration des atomes de manganèse. Ainsi, on peut imaginer que lorsque la couche est recuite à de plus hautes températures, ces regroupements d'atomes agissent comme des centres de germination pour la formation d'agrégats ferromagnétiques (ex. : MnAs).

La formation d'agrégats ferromagnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués est expliquée par des considérations thermodynamiques. En effet, les études théoriques

s'entendent sur le fait que le système hétérogène (ex. : GaAs:MnAs) est plus favorable que la couche homogène (ex. : $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) [30–33]. Par exemple, Sato *et al.* ont montré que l'énergie de mélange² (ou de formation) ΔE d'un semi-conducteur magnétique dilué $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ est positive [31]. Par définition, une énergie de mélange positive indique que le système a tendance à se séparer en ses composantes binaires GaAs et MnAs. Cette prédiction théorique est cohérente avec les données expérimentales qui rapportent la présence d'agrégats de MnAs-zincblende pour un recuit entre 300 et 500 °C. Sanvito *et al.* ont montré que la structure MnAs-hexagonal est plus stable (peu importe la pression) que la structure MnAs-zincblende [30]. L'énergie totale d'une paire d'atomes MnAs est plus faible dans la structure hexagonale que dans la structure zincblende. Cela signifie que le système hétérogène GaAs:MnAs-hexagonal est énergétiquement favorable par rapport au système GaAs:MnAs-zincblende, qui est à son tour plus favorable que la couche homogène $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Par conséquent, à chaque paire MnAs qui s'ajoute aux agrégats hexagonaux l'énergie totale du système diminue, ce qui représente la force motrice (*driving force*) pour la formation des agrégats. Bien que le système hétérogène soit favorable énergétiquement, le passage de l'état homogène vers l'état hétérogène dépend de la température et de la concentration initiale de Mn. Une étude récente réalisée par Nam Hai *et al.* montre que le passage de la couche homogène vers la couche hétérogène pendant une cristallisation contrôlée, à partir de la phase vapeur, peut se produire suivant deux comportements dynamiques différents conduisant à deux couches hétérogènes qualitativement différentes [33]. Le comportement plus probable, dont la décomposition est appelée binodale se fait à une température critique plus faible qui est fonction décroissante de la concentration de Mn. Par exemple, pour le système $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, avec une concentration de 5 % de Mn la transition s'effectue au alentour de 300 °C. Selon ce travail on peut aussi trouver une décomposition spinodale à des températures critiques plus larges (aussi fonction décroissante de la composition de Mn) ce qui permettrait de réaliser de couches hétérogènes dont la distribution des agrégats est plus uniforme en taille et ayant une certaine périodicité.

² Pour le système $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, ΔE est donnée par $E_{\text{tot}}(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}) - (1-x)E_{\text{tot}}(\text{GaAs}) - xE_{\text{tot}}(\text{MnAs})$ (ici on considère que les composés possèdent la structure zincblende).

Ces travaux indiquent que les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de Mn ont une forte tendance à la séparation de phase menant à la formation d'agrégats de MnAs-hexagonal. D'abord, les atomes de Mn ont tendance à se regrouper en dimères ou en trimères et ensuite l'énergie totale du système diminue lorsque des agrégats de MnAs-hexagonal se forment. À cela s'ajoutent aussi d'autres contributions énergétiques qui peuvent favoriser ou inhiber la formation d'agrégats. D'abord, il y a l'énergie élastique associée aux déformations créées par les agrégats encastrés dans la matrice. Moreno *et al.* ont observé que la déformation de la couche hétérogène GaAs:MnAs-hexagonal est inférieure à celle de la couche homogène $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [36], [48]. Cette réduction de la déformation dans la couche hétérogène est un élément qui favorise la formation des agrégats. Ensuite, l'énergie d'interface va influencer la microstructure des agrégats, soit leur taille, leur forme et leur texture. Par exemple, nous verrons à la section 2.6 que l'énergie d'interface joue un rôle important dans la texture des composés à base de Mn ayant crû sur des surfaces semi-conductrices III-V.

2.3 Fabrication par épitaxie à jets moléculaires suivie d'un recuit thermique

Cette technique de fabrication consiste à faire croître une couche d'un semi-conducteur magnétique dilué, en l'occurrence $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, et de recuire cette couche à haute température ($T > 400\text{ °C}$). La croissance des semi-conducteurs magnétiques dilués se fait par épitaxie à jets moléculaires pour des températures de croissance comprises entre 230 et 300 °C. La concentration en Mn varie entre $x = 0,03$ et $0,08$. Cette concentration est évaluée par diffraction des rayons X en considérant que le paramètre de maille de la couche suit la loi de Vegard et varie linéairement avec la concentration de Mn [46]. Après la croissance, la couche est recuite *in situ* dans la chambre MBE sous atmosphère d'As ou *ex situ* dans une chambre à recuit thermique rapide (RTA : *rapid thermal annealing*). Dans le cas d'un recuit RTA, la couche est d'abord recouverte d'un substrat de GaAs pour compenser la désorption de l'arsenic et ensuite chauffée sous atmosphère d'azote ou de N_2/H_2 (*forming gas*). La littérature dans ce domaine porte essentiellement sur les effets de la concentration initiale de Mn, la température et le temps de recuit sur les propriétés structurales. Aucune étude ne traite systématiquement de l'influence du taux de chauffage et de refroidissement. La Figure 2-2 est une synthèse des propriétés structurales issues des principales études utilisant cette méthode de fabrication (dans ce cas la littérature représente environ une vingtaine d'articles). La figure présente la nature et la taille des agrégats

en fonction de la concentration initiale de Mn et de la température de recuit, cela pour des temps de recuit de 30 minutes, de 10 minutes et de moins d'une minute. Selon les paramètres de fabrication, on observe différents états hétérogènes. Ils sont décrits au Tableau 2-1.

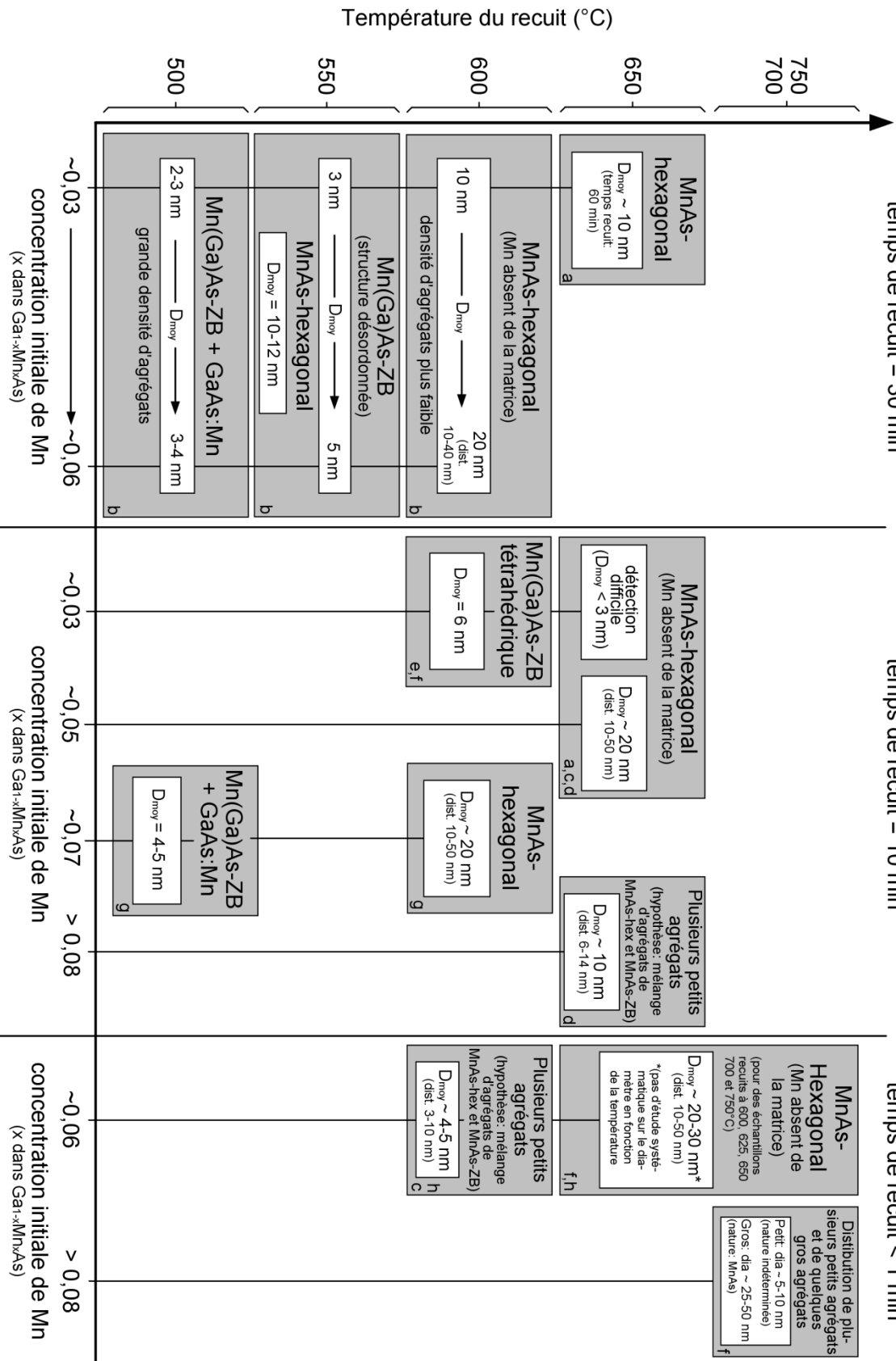


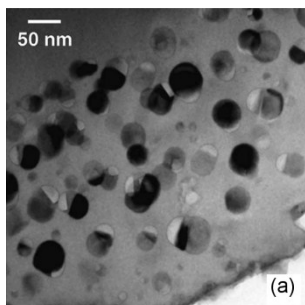
Figure 2-2 Diagramme synthèse des propriétés structurales des agrégats (nature et diamètre) en fonction des paramètres de fabrication: temps de recuit, température de recuit et concentration de Mn (x) dans les couches diluées $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Le titre de chaque boîte correspond à un état hétérogène. Les principaux états observés sont décrits au Tableau 2-1. La mention D_{moy} et « dist. » indique respectivement le diamètre moyen et la distribution de taille observée dans les couches. Bien que les agrégats ne soient pas parfaitement sphériques, on utilise par commodité la notion de diamètre afin de décrire la taille des agrégats. La lettre inscrite dans le coin inférieur droit des encadrés indique les références où les résultats ont été prélevés. a: Réf.[7], b: Réf.[49], c: Réf.[50], d: Réf.[51], e: Réf.[48], f: Réf.[52], g: Réf.[53], h: Réf.[54]. La mention « hypothèse » correspond à notre interprétation des résultats présentés dans l'article.

Tableau 2-1 Images de microscopie électronique en transmission (TEM) et haute résolution TEM (HR-TEM) des différents états hétérogènes rapportés dans des couches de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ recuites. Les images de gauche présentent une vue globale de la couche. Les images de droite montrent un agrandissement de chaque type d'agrégats. Source : image adaptée des Réf.[49] et [52].

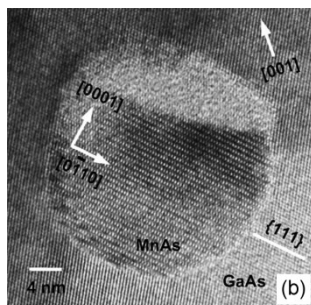
MnAs-hex + GaAs

Description : Agrégats de MnAs hexagonal encastrés dans une matrice de GaAs

Vue globale



Vue agrandie

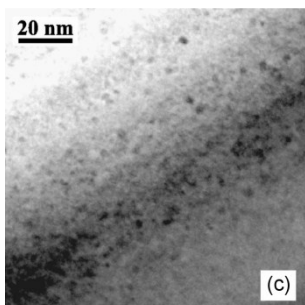


- Diamètre moyen : de 20 à 30 nm, varie selon les paramètres de fabrication.
- Distribution de taille allant de 10 à 50 nm.
- Seule orientation cristallographique observée dans la majorité des études : $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}10 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$
- Faible concentration résiduelle de Mn dans la matrice (inférieure à 10^{18} cm^{-3} selon Moreno *et al.*) [50] [52].

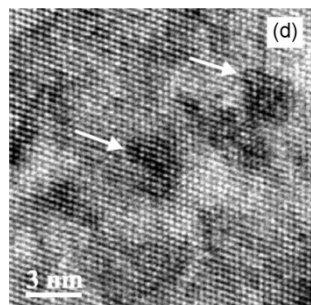
Mn(Ga)As-ZB + GaAs:Mn

Description : Agrégats zincblende de Mn(Ga)As encastrés dans une matrice de GaAs ayant une concentration importante de Mn résiduelle

Vue globale



Vue agrandie

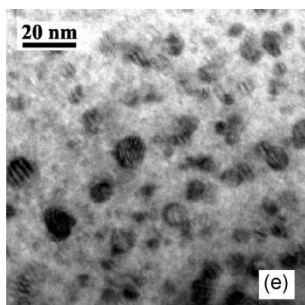


- Diamètre moyen : environ 5 nm.
- La matrice contient une quantité résiduelle de Mn plus importante que dans la situation précédente [49].
- Les flèches blanches sur l'image (d) indiquent les agrégats.

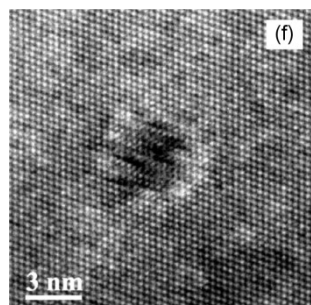
MnAs-hex + Mn(Ga)As-ZB désordonné

Description : Mélange d'agrégats de MnAs-hexagonal et d'agrégats de Mn(Ga)As-ZB légèrement désordonnés

Vue globale



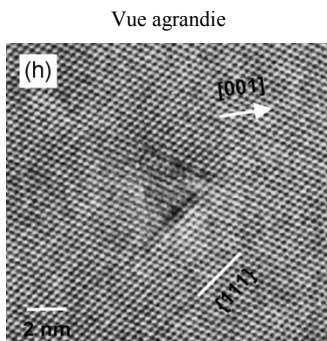
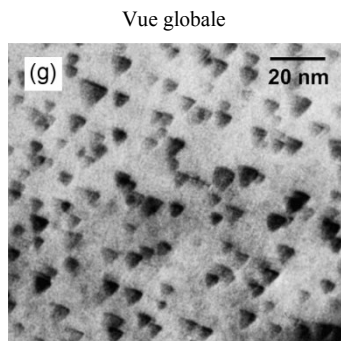
Vue agrandie



- Diamètre moyen :
 - Mn(Ga)As-ZB désordonné : de 3 à 5 nm
 - MnAs-hex : de 10 à 12 nm
- La mention « désordonné » signifie qu'il y a présence de défauts dans l'agrégat Mn(Ga)As-ZB.
- L'image (f) montre des agrégats désordonnés.

Mn(Ga)As-ZB tétraédriques

Description : Agrégats zincblende tétraédriques encastrés de manière cohérente avec la matrice.



- Diamètre moyen : inférieur à 10 nm
- Les agrégats présentent des facettes parallèles aux plans GaAs{111}.

Commentaires généraux : Tous les états présentent une distribution spatiale des agrégats relativement uniforme sur toute l'épaisseur de la couche. De plus, la matrice de GaAs est cohérente avec le substrat et aucune dislocation n'est observée.

La Figure 2-2 présente les différents états hétérogènes observés à différentes conditions de recuit tel que rapporté dans les travaux antérieurs.³ On remarque que l'état hétérogène des couches varie fortement en fonction de la température et du temps de recuit et de la concentration de Mn. Pour de faibles températures de recuit, de l'ordre de 500 °C, on obtient des couches avec des agrégats de Mn(Ga)As-ZB encastrés dans une matrice de GaAs:Mn. Pour des températures intermédiaires, de 500 à 650 °C, on observe un état où coexistent des agrégats zincblende et de MnAs-hexagonal. À l'exception des couches fabriquées avec des concentrations initiales de Mn élevées ($x > 0,08$), on remarque qu'au-delà de 650 °C, les couches recuites sont composées d'agrégats de MnAs-hexagonal encastrés dans une matrice de GaAs ayant une faible concentration résiduelle de Mn ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Ainsi, l'augmentation de la température favorise la formation d'agrégats de MnAs-hexagonal et la réduction de Mn résiduel dans la matrice. Ce phénomène est également présent lors de l'augmentation du temps de recuit. Par exemple, pour

³ Il est à noter que certaines descriptions dans la figure ne correspondent pas exactement aux états décrits précédemment, car il est parfois difficile de bien caractériser la nature des agrégats. Ainsi, pour certaines études, nous avons seulement indiqué une description des couches, par exemple, avec la mention « plusieurs petits agrégats ». De plus, en tenant compte des différents éléments d'analyse présents dans l'étude en question, nous avons proposé des hypothèses sur la nature de ces agrégats tel qu'indiqué dans la figure.

un recuit à 600 °C et un temps de recuit de moins d'une minute on obtient une couche composée de petits agrégats probablement de type zincblende, tandis que pour des temps de recuit de 10 ou 30 minutes, on obtient des agrégats de MnAs-hexagonal. En ce qui concerne les échantillons avec des concentrations initiales de Mn élevées ($x > 0,08$), on observe la présence de plusieurs petits agrégats (~ 4 nm) et où, parfois, il y a coexistence avec de plus gros (de 25 à 50 nm). La nature de ces agrégats est pour l'instant indéterminée. Par contre, à la lumière des autres résultats, on peut supposer que les gros agrégats sont du MnAs-hexagonal et que les petits correspondent à des agrégats Mn(Ga)As-ZB désordonnés ou pas. Moreno *et al.* ont suggéré que la formation de plusieurs petits agrégats serait due à la présence initiale de très petits agrégats à base de manganèse dans la couche du semi-conducteur dilué $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ et qui agiraient comme centres de germination durant le recuit [52].

À partir de l'observation de ces états hétérogènes, Moreno *et al.* ont proposé une séquence d'événements permettant d'expliquer la séparation de phase [36], [52]. Initialement, un processus de diffusion permet l'accumulation d'atomes de Mn sur les plans $\{111\}$ du GaAs. Cette ségrégation donne lieu à la formation d'agrégats de Mn(Ga)As zincblende cohérents avec la matrice. Certaines images TEM [Tableau 2-1 (g)-(h)] montrent que ces agrégats sont parfois de forme tétraédrique où les facettes coïncident avec les plans $\text{GaAs}\{111\}$ [48], [52]. Si on fournit un apport d'énergie au système (augmentation de la température ou de temps de recuit), la structure des agrégats zincblende se modifie, ce qui produit d'abord des agrégats zincblende désordonnés et finalement des agrégats de MnAs de structure hexagonale. Les agrégats de MnAs-hexagonal qui se forment à partir des agrégats zincblende croissent sur les facettes $\{111\}$ du GaAs, ce qui explique la relation cristallographique observée: $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$. La couche hétérogène composée d'agrégats de MnAs-hexagonal offre un état plus stable que la couche composée d'agrégats zincblende ou que la couche homogène de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. De plus, Moreno *et al.* montrent que les déformations sont plus faibles dans la couche hétérogène que dans la couche homogène.

Sur la Figure 2-2 on observe aussi que les propriétés structurales des agrégats, telles que leur taille et leur densité, varient avec les paramètres de fabrication. Pour les couches de type GaAs:MnAs-hex, le diamètre moyen augmente en fonction de la température et il est fonction croissante de la concentration initiale de Mn. Par exemple, pour une concentration de l'ordre de $x = 0,06$ et un temps de recuit de 30 minutes, le diamètre moyen passe de 10-12 à 20 nm en si on

fait passer la température de recuit de 550 à 600 °C. Un comportement similaire est observé si on augmente la concentration initiale de Mn. En effet, si on fixe les conditions de recuit à 600 °C et à 30 minutes, on observe que le diamètre moyen passe de 10 à 20 nm pour une augmentation de la concentration de $x = 0,03$ à $0,06$. De plus, une augmentation de la concentration initiale de Mn (pour une température et un temps de recuit fixes) fait augmenter le diamètre des autres types d'agrégats. La densité des agrégats change également en fonction des paramètres de fabrication. En général, on observe que les couches comportant de petits agrégats de type Mn(Ga)As-ZB ont des densités plus élevées que les couches comportant des agrégats de MnAs-hexagonal.

Une des propriétés structurales importantes à considérer lors de la fabrication de ces matériaux est l'orientation cristallographique (i.e la texture) des agrégats ferromagnétiques [34], [36]. Les données recueillies jusqu'à maintenant proviennent principalement de l'étude des couches de GaAs:MnAs-hex. Elles suggèrent que la majorité des agrégats possède la relation d'orientation suivante : $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$. Moreno *et al.* ont observé que certains agrégats possèdent des orientations légèrement inclinées ($\sim 3\text{-}6^\circ$) par rapport à l'orientation dominante [36], [37]. Pour expliquer cela, les auteurs suggèrent que les agrégats de MnAs-hexagonal s'agglomèrent et qu'ils s'attachent les uns aux autres d'une manière imparfaite [37]. Les auteurs suggèrent également que l'orientation cristallographique des agrégats selon le plan de croissance pourrait être régulée par la déformation de la matrice, soit par la modification de l'orientation de la surface de croissance imposée par le substrat [36]. Ils s'appuient sur une étude qui prédit que la contrainte provenant du désaccord de maille à l'interface matrice/substrat influence l'orientation cristallographique des nanoparticules encastrées dans la matrice [55]. À l'exception de la relation cristallographique mentionnée ci-dessus et de ces quelques remarques, aucune autre information sur l'orientation cristallographique des agrégats n'a été rapportée. Dans la dernière section du présent chapitre, nous discuterons des raisons et des implications de l'absence d'études systématiques sur la texture des agrégats dans les matériaux hétérogènes. Précisons toutefois que plusieurs études de textures ont été effectuées sur des couches polycristallines de pnictures de manganèse [ex. : MnAs/GaAs(001), MnAs/GaAs(111), MnSb/GaAs(001)] ayant crû sur des substrats de semi-conducteurs III-V. Nous présenterons ces études à la section 2.6.

Pour terminer cette section, mentionnons qu'il existe quelques études sur l'incorporation de manganèse dans des couches de GaP. La prédominance des études sur le GaAs s'explique

entre autres par le fait que la croissance de phosphures par MBE nécessite des installations de pompage et de sécurité particulières. Les études sur l'incorporation de Mn dans GaP ne sont pas motivées par la formation d'agrégats, mais plutôt par l'obtention de couches homogènes de type $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$. Overberg *et al.* ont rapporté la croissance d'une couche de GaMnP par MBE à 600 °C [56]. Ils affirment que les couches obtenues sont homogènes et qu'elles sont ferromagnétiques jusqu'à une température de 250 K. Des mesures TEM et de diffraction des rayons X en configuration θ -2 θ semblent soutenir l'absence de secondes phases (ex. : MnP ou MnGa). Par contre, la température de croissance élevée et le ferromagnétisme à haute température sont deux éléments associés à la formation de secondes phases dans les couches de GaMnAs. Il est beaucoup plus plausible que les couches contiennent une seconde phase, mais que celle-ci soit difficile à détecter. De plus, Scarpulla *et al.* ont montré que, dans des couches obtenues par implantation ionique et recuites par laser, la température de Curie pour une « vraie » couche homogène de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ est de l'ordre de 60K [57]. D'ailleurs, ces auteurs font la remarque que l'origine du ferromagnétisme à haute température dans les couches de Overberg *et al.* n'a pas été établie de façon concluante.

2.4 Fabrication par implantation ionique suivie d'un recuit thermique

Selon cette méthode, des ions de Mn sont implantés dans une couche d'un semi-conducteur III-V (ex. : GaAs) qui est ensuite chauffée par recuit thermique rapide (RTA). L'implantation s'effectue dans des couches III-V obtenues par épitaxie à jets moléculaires à basse température (LT-MBE) ou directement dans un substrat. L'énergie des ions est variée de 50 à 200 keV alors que les doses utilisées vont de 1×10^{14} à 5×10^{16} Mn/cm². Le profil d'implantation typique se caractérise par une profondeur de pénétration (R_p) de l'ordre de 100 nm et une largeur de distribution (ΔR_p) d'environ 50 nm. Lors du recuit, les couches sont recouvertes d'un substrat de GaAs ou de Si pour compenser la désorption des éléments V et sont ensuite chauffées sous atmosphère d'azote ou de N_2/H_2 (*forming gas*). Les températures de recuit sont comprises entre 600 à 900 °C, pour des durées de quelques secondes à plusieurs minutes.

Les études utilisant cette méthode rapportent principalement des observations qualitatives. Peu d'études ont abordé de façon systématique l'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés structurales des couches hétérogènes. Cependant, la mise en commun de ces études permet d'établir certaines tendances, qui sont résumées dans le Tableau 2-2 . On observe que

pour des températures de recuit situées entre 600 et 750 °C, les couches sont principalement composées d'agrégats de MnAs-hexagonal. Quelques études ont également rapporté la faible présence d'agrégats de MnAs enrichi en Ga, dénoté $\text{MnAs}_{1-x}\text{Ga}_x$ (généralement la concentration de Ga est inférieure à 0,15). La Figure 2-3 (a) montre une couche typique obtenue après un recuit de 5 secondes à 750 °C. On y voit essentiellement des agrégats de MnAs-hexagonal de 5 à 25 nm de diamètre encastrés dans une matrice cristalline de GaAs. Bien que cela ne soit pas très visible dans l'image TEM de la Figure 2-3 (a), quelques études ont montré que le recuit provoque une diffusion du Mn en surface où il y a formation d'agrégats ferromagnétiques de MnAs ou d'oxyde de manganèse Mn-O [58–60]. Serres *et al.* ont montré que la diffusion de Mn vers la surface se produit, peu importe la température de recuit utilisée entre 600 et 850 °C [59].

Les études sur l'influence des paramètres de fabrication sont peu nombreuses. Serres *et al.* ont montré que des temps de recuit plus longs amènent une réduction de la densité des agrégats et une augmentation de leur taille [60]. Quant à la température, plusieurs travaux ont observé qu'une augmentation de la température au-delà de 800 °C induit la formation de volumineux agrégats de Mn_nGa_m en surface.

Finalement, en ce qui concerne la texture des agrégats, les travaux rapportent la même relation d'orientation observée dans les couches recuites de semi-conducteurs magnétiques dilués, soit $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$. La Figure 2-3 (b) est une vue agrandie d'un agrégat de MnAs-hexagonal et montre la relation d'orientation agrégats/matrice.

Tableau 2-2 Synthèse des caractéristiques structurales de couches de GaAs:MnAs obtenues par implantation ionique de Mn suivie de recuits thermiques rapides

Température de recuit	Nature des agrégats	Caractéristiques structurales
600 - 750 °C	MnAs-hexagonal encastrés (présence de $\text{MnAs}_{1-x}\text{Ga}_x$)	<ul style="list-style-type: none"> • MnAs-hexagonal : <ul style="list-style-type: none"> ○ Diamètre : de 5 à 25 nm ^{e,f,g} ○ Orientation cristallographique ^{e,f,g} : $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$ ○ Une augmentation du temps de recuit de 15 à 120 s (à 750 °C) augmente le diamètre moyen de 8 à 10 nm et diminue la densité d'agrégats^g. • $\text{MnAs}_{1-x}\text{Ga}_x$: diamètre de 2-5 nm ^{e,g} • Accumulation de manganèse en surface pour des températures de recuit de 600 à 850 °C^{d,g,f}.
800 - 950 °C	Mn_nGa_m en surface (présence de $\text{MnAs}_{1-x}\text{Ga}_x$ et de MnAs-hexagonal)	<ul style="list-style-type: none"> • Diamètre allant de 100 à 500 nm. ^{a, b, c, d} • Une diminution de la dose a pour effet de diminuer la densité d'agrégats, mais d'augmenter leur diamètre^a.

^a Réf.[61], ^b Réf.[62], ^c Réf. [63], ^d Réf.[58], ^e Réf.[38], ^f Réf.[59], ^g Réf.[60]

Note : $\text{MnAs}_{1-x}\text{Ga}_x$ est utilisé pour désigner des agrégats de MnAs enrichis de Ga.

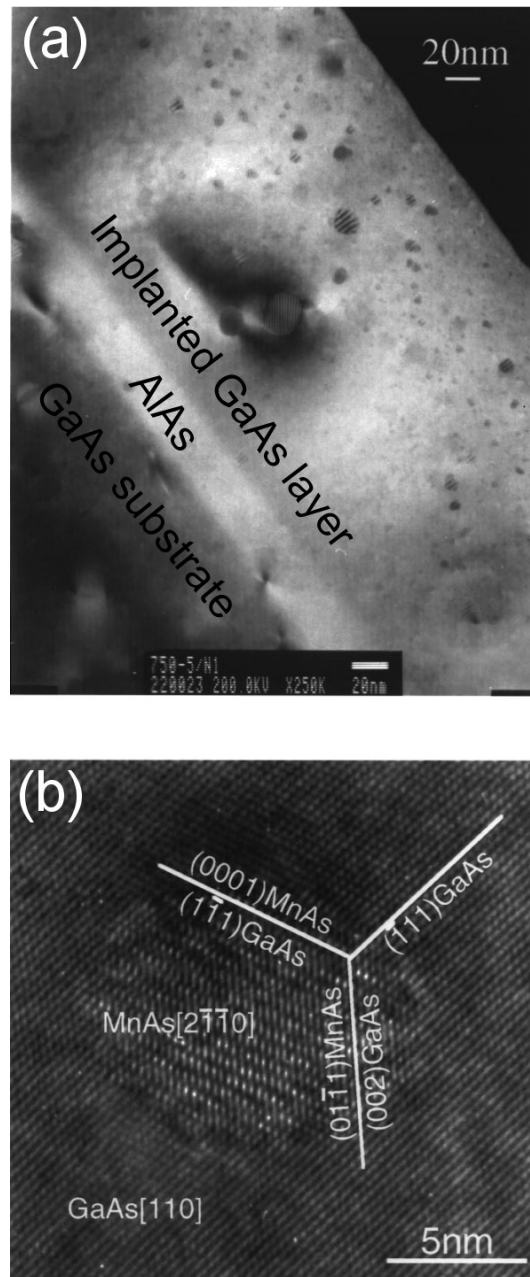


Figure 2-3 Images de microscopie électronique en transmission (TEM) d'une couche de GaAs ayant subi une implantation d'ions de Mn avec une dose de 1×10^{16} Mn/cm² et recuite pendant 5 secondes à 750 °C. (a) Image TEM en vue transversale de la couche. (b) Image en haute résolution (HR-TEM) d'un agrégat de MnAs hexagonal encastré dans la matrice de GaAs. Image prise à l'axe de zone GaAs[110] et MnAs[2110]. Les lignes blanches identifient les plans cristallins de MnAs et de GaAs et montrent la relation d'orientation cristallographique entre l'agrégat et la matrice. Source : image adaptée de la Réf. [38].

Étant donné que les travaux présentés dans la présente thèse portent sur des couches hétérogènes à base de GaP, nous allons présenter dans les prochains paragraphes les quelques études rapportées sur les phosphures.

Bucsa *et al.* ont caractérisé la structure de couches de GaP(001) et d'InP(001) où du Mn a été implantées ainsi que des couches où du Mn et des ions de phosphore ont été coimplantées [64], [65]. L'implantation de Mn est réalisée à des énergies de 200 keV pour des doses comprises entre 1×10^{16} et 5×10^{16} Mn/cm². La coimplantation de P a lieu à des énergies de 120 et de 300 keV pour des doses comprises entre $1,5 \times 10^{16}$ et 3×10^{16} P/cm². Les auteurs ont observé des différences importantes selon le type d'implantation. Leurs observations principales sont résumées au Tableau 2-3 (les conditions de recuit sont présentées en bas de tableau). La différence majeure entre les couches où seul du Mn a été implanté et celles où du Mn et des ions de phosphore ont été implantés concerne la distribution des atomes de Mn dans la couche recristallisée. Dans les couches coimplantées, les atomes de Mn sont distribués uniformément dans la région implantée et ils sont incorporés à hauteur de 78% dans des agrégats de MnP (le reste étant des impuretés paramagnétiques isolées). À l'inverse, dans les couches où seul du Mn a été implanté, les atomes de Mn sont principalement situés en surface après le recuit et seulement 31% d'entre eux sont incorporés dans des agrégats de MnP. Pour expliquer ces changements, Bucsa *et al.* proposent un scénario où la diffusion des atomes de Mn est liée à la présence de défauts ponctuels. Les auteurs basent leur scénario sur le fait que l'implantation d'atomes de P augmente la concentration de sites d'indium vacants. Or, il est connu que les atomes de Mn ont une préférence à s'incorporer de façon substitutionnelle sur les sites de l'élément III (Indium) et que les atomes de Mn substitutionnels sont moins mobiles que les atomes de Mn interstitiels. Une augmentation de Mn substitutionnel provoque une réduction de la diffusion des atomes Mn lors du recuit ainsi qu'une diminution de la ségrégation en surface. Cela suggère que la microstructure de la couche avant le recuit (ex. : dislocation, défauts ponctuels, concentration de Mn, etc.) est un paramètre qui influence fortement l'état final de la couche hétérogène.

Tableau 2-3 Synthèse des observations structurales de couches où du Mn et du P ont été implantées et recuites de GaP et d'InP rapportées par Bucsa *et al.* [64], [65]

	Implantation de Mn	Implantation de Mn et de P
Implantation	Amorphisation du substrat en surface sur une épaisseur d'environ 300 nm	
Recuit	<ul style="list-style-type: none"> • recristallisation de la couche amorphe • 31% des atomes de Mn implantés sont incorporés dans des agrégats de MnP (les autres sont des impuretés isolées) • ségrégation des Mn sur une bande de 60 nm en surface • formation d'agrégats de MnP en surface 	<ul style="list-style-type: none"> • recristallisation de la couche amorphe • 78% des atomes de Mn implantés sont incorporés dans des agrégats de MnP (les autres sont des impuretés isolées) • distribution uniforme des Mn dans la région ayant subi l'implantation (faible ségrégation en surface) • formation d'agrégats de MnP dans la région ayant subi l'implantation
	Les agrégats de MnP ont des tailles de 5-10 nm et certains possèdent l'orientation cristallographique $\text{MnP}\{220\}/\text{InP}\{001\}$ et $\text{MnP}\{001\}/\text{InP}\{110\}$.	

Implantation de Mn : énergie à 200 keV et doses de 1×10^{16} , de 3×10^{16} et de 5×10^{16} Mn/cm².

Coinplantation de Mn et de P : énergie à 120 et à 300 keV (45 °C) et doses de $1,5 \times 10^{16}$, de 2×10^{16} et de 3×10^{16} P/cm².

Paramètres des recuits : température entre 600 et 750 °C, durée de 30-60 s, sous atmosphère d'azote et échantillon recouvert d'un substrat.

Note : les résultats structuraux sont similaires pour les deux types de substrats : GaP et InP.

Overberg *et al.* ont étudié des couches de GaP ayant subi une implantation de Mn [66], [67]. L'implantation a été faite sur des substrats de GaP à des doses allant de 3×10^{16} à 5×10^{16} Mn/cm² et pour des énergies de 250 keV. Durant l'implantation, les substrats sont chauffés à 350 °C pour éviter l'amorphisation. Après l'implantation, les couches sont recuites à 700 °C durant 5 minutes. Les couches ainsi produites possèdent des températures de Curie allant de 270 et 330 K, selon les conditions de fabrication. Les auteurs affirment avec le soutien d'images TEM

que les couches sont exemptes de secondes phases (ex. : MnP, GaMn) et qu'elles représentent donc des semi-conducteurs magnétiques dilués de type $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ ferromagnétiques à la température de la pièce. Par contre, à la lecture des travaux de Bucsa *et al.*, on comprend que la détection de secondes phases requiert une attention particulière et qu'il est hasardeux de statuer sur l'absence de secondes phases en se basant uniquement sur la simple observation d'images TEM.⁴ Il semble plus probable que les couches fabriquées par Overberg *et al.* (Ref. [66]) contiennent des agrégats magnétiques expliquant ainsi le ferromagnétisme à des températures élevées.

Finalement, Shon *et al.* ont étudié les propriétés structurales de couches d'InP où des ions de Mn ont été implantés à des doses de $5 \times 10^{16} \text{ Mn/cm}^2$ et pour des énergies de 200 keV [68]. Après l'implantation, les couches ont été recuites à des températures comprises entre 350-550 °C pendant 30-60 secondes. Des mesures chimiques par spectroscopie énergétique des rayons X (EDS) indiquent que les atomes de Mn sont distribués uniformément dans la couche. Des mesures TEM et de diffraction des électrons indiquent la présence d'agrégats de MnP et d' InMn_3 encastrés dans une couche polycristalline d'InP. Les agrégats ferromagnétiques ont des tailles moyennes de 20 nm. Les auteurs rapportent que la concentration et la taille des agrégats augmentent lorsque la température de recuit passe de 350 à 450 °C.

2.5 Fabrication par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE)

La fabrication de couches hétérogènes par MOVPE consiste à faire la croissance de la couche sur un substrat préalablement préparé dans un système de dépôt MOVPE en présence de précurseurs des éléments III, V et de manganèse dans la phase vapeur. La fabrication débute par la croissance d'une couche tampon d'un semi-conducteur III-V (ex. : GaAs, InP, GaP) sur un substrat. Ensuite, les paramètres de croissance sont ajustés sans interruption de croissance et le

⁴ Pour démontrer la présence de MnP, Bucsa *et al.* ont procédé à une caractérisation structurale minutieuse. D'abord, une caractérisation chimique par spectroscopie énergétique des rayons X (EDS) a permis d'observer des agglomérations d'atomes de Mn dans la couche recuite. Une fois l'emplacement de ces agglomérations connu, des observations en microscope électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) ont révélé les agrégats de MnP.

précurseur de manganèse est introduit dans la chambre de dépôt, lançant la croissance de la couche hétérogène⁵. Puisque la croissance s'effectue à haute température (500-900 °C), la couche ne nécessite, en principe, aucun recuit. Il semble que la formation d'agrégats à base de Mn se produise simultanément avec la croissance de la matrice semi-conductrice III-V. La littérature sur l'utilisation du MOVPE pour la fabrication de couches hétérogènes est peu abondante : on ne dénombre pour l'instant qu'une dizaine d'études (présentées dans les prochains paragraphes), pour la plupart des études préliminaires. Aucune d'entre elles ne traite en profondeur de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales des agrégats ou des mécanismes détaillés de la croissance.

À notre connaissance, Blattner *et al.* sont les premiers à rapporter la formation d'agrégats ferromagnétiques dans des couches de semi-conducteurs III-V obtenues par MOVPE. Leurs études portent sur des couches d'InAs avec incorporation de manganèse [69], [70]. La Figure 2-4 (a) présente une image TEM en vue plane d'une couche ayant crû à 440 °C pour un flux élevé de manganèse. Les agrégats possèdent des tailles variables, de 100 à 400 nm, et les mesures magnétiques suggèrent que se sont des agrégats de MnAs-hexagonal.

Des études sur la formation d'agrégats de MnAs dans des couches de GaAs ont également été réalisées par un groupe de recherche allemand [14], [39], [71–73]. Les travaux de ce groupe, présentés à la Réf.[39], sont représentatifs de ce qu'il a accompli. Pour les fins de cette étude, des couches ont été obtenues pendant différents temps de dépôt à une température de croissance de 500 °C et à un ratio des précurseurs V/III dans la phase vapeur de 5. Le groupe a ainsi obtenu des couches d'épaisseurs allant généralement de 150 à 1000 nm. La Figure 2-4 (b) présente les images TEM des couches de 500 et 1000 nm. Les agrégats ont des tailles allant de 50 à 150 nm. Des mesures d'aimantation et de résonance ferromagnétique confirment que ce sont des agrégats de MnAs-hexagonal et qu'ils possèdent les mêmes orientations cristallines que celles observées dans les couches obtenues par recuit : $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$ [39], [72]. On remarque aussi que pour des épaisseurs inférieures à 500 nm, les agrégats sont situés exclusivement en surface. C'est un phénomène récurrent que les auteurs rapportent dans

⁵ Les paramètres de croissance autres que le substrat sont la température, le flux de gaz des organométalliques, le flux total de gaz dans le réacteur, la pression totale dans le réacteur et le temps de dépôt.

des études précédentes [14], [71], [73]. Par contre, pour des temps de dépôt plus longs, on observe que les agrégats sont présents à l'intérieur de la matrice, tel qu'observé dans l'échantillon de 1000 nm [39]. Les couches ainsi obtenues présentent une distribution de taille des agrégats très large et une distribution spatiale qui n'est pas uniforme dans la couche épitaxiée. Il nous semble donc que la formation des agrégats se produit à la surface de la couche et qu'au fur et à mesure que la couche croît, les agrégats s'encastrent dans la matrice.

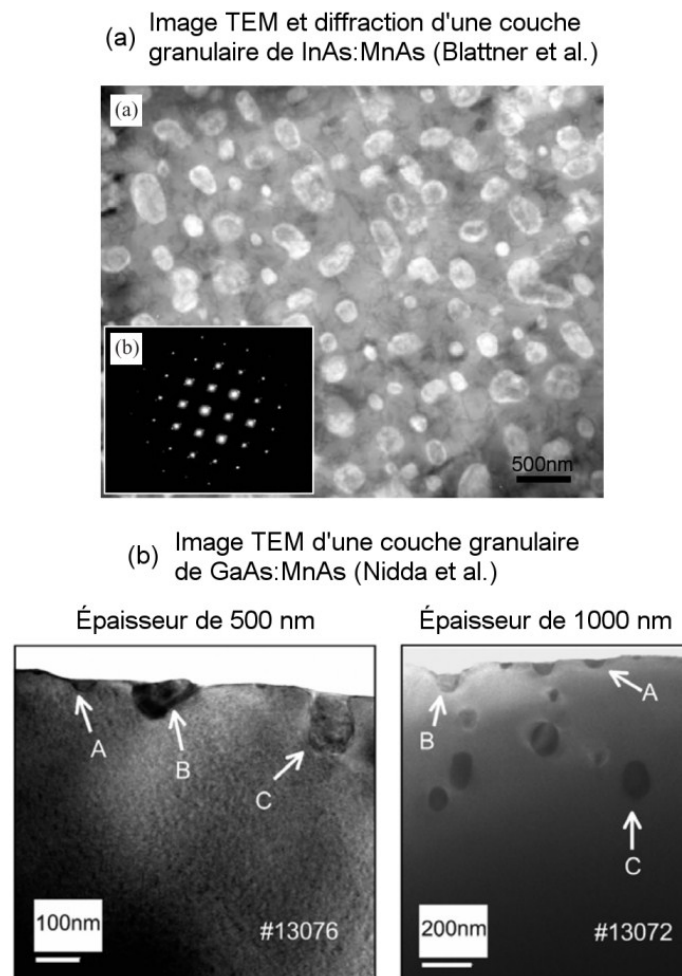


Figure 2-4 Images TEM de couches hétérogènes fabriquées par MOVPE. (a) Image TEM en vue plane d'une couche d'InAs:MnAs. Source : Réf. [70] (b) Images TEM en vue transversale de couches de GaAs:MnAs d'épaisseur de 500 nm et de 1 μ m. Source : Réf. [39]

Le groupe de Hara *et al.* a rapporté des études sur la croissance de couches de GaInAs:MnAs et d'hétérostructures de GaInAs où alternent des couches de GaInAs avec incorporation de manganèse et d'InP (InP/GaInAs:Mn/InP/GaInAs:Mn/InP) [74], [75]. Les couches ont été fabriquées à des températures de croissance allant de 350 à 590 °C. Les couches de GaInAs:MnAs montrent des agrégats de MnAs hexagonal avec des tailles de 25 à 70 nm et orientés de la même façon que dans les couches de GaAs:MnAs. En ce qui concerne les hétérostructures, les auteurs observent la formation d'agrégats de MnP aux interfaces InP/GaInAs:Mn. Ils observent aussi que la taille des agrégats augmente avec la température de croissance : les agrégats ont des diamètres respectifs de 25-45 nm et de 55-90 nm pour des températures de croissance de 500°C et de 590°C.

Comme pour les autres méthodes de fabrication, on recense plus d'études sur les composés semi-conducteurs à base d'arsenic (ex. : InAs, GaAs). À notre connaissance, une seule étude traite de la croissance par MOVPE de composés hétérogènes à base de phosphores. Pristovsek *et al.* ont étudié l'incorporation de Mn dans des couches InP(001) obtenues par MOVPE [76]. S'appuyant sur des observations par microscopie à force atomique (AFM), les auteurs proposent différents régimes de croissance en fonction de la température de croissance et du flux de Mn. Cette proposition est présentée à la Figure 2-5. À basse température, il y a formation de barbes (*whiskers*), ce qui suggère une décomposition insuffisante de la source de phosphore (PH₃) par rapport aux sources d'indium (TMIn) et de manganèse (MCTMn). Lorsqu'on augmente la température au-dessus de 500 °C, la surface devient plus lisse et on observe occasionnellement la présence d'agrégats rhomboédriques en surface, possiblement de MnP. Au-delà d'une certaine température et/ou d'un flux de Mn, la surface se couvre d'agrégats. Pour des températures avoisinant les 600 °C, la surface est lisse, mais présente certains creux et des structures rectangulaires en étages. Les auteurs suggèrent que ces structures correspondent à des agrégats d'InMnP. Au-delà de 650 °C, la surface devient très rugueuse. Peu d'information est donnée sur les agrégats et leur formation. De plus, le nombre d'échantillons étudiés n'est pas mentionné : il est donc difficile de statuer sur la reproductibilité de ce travail.

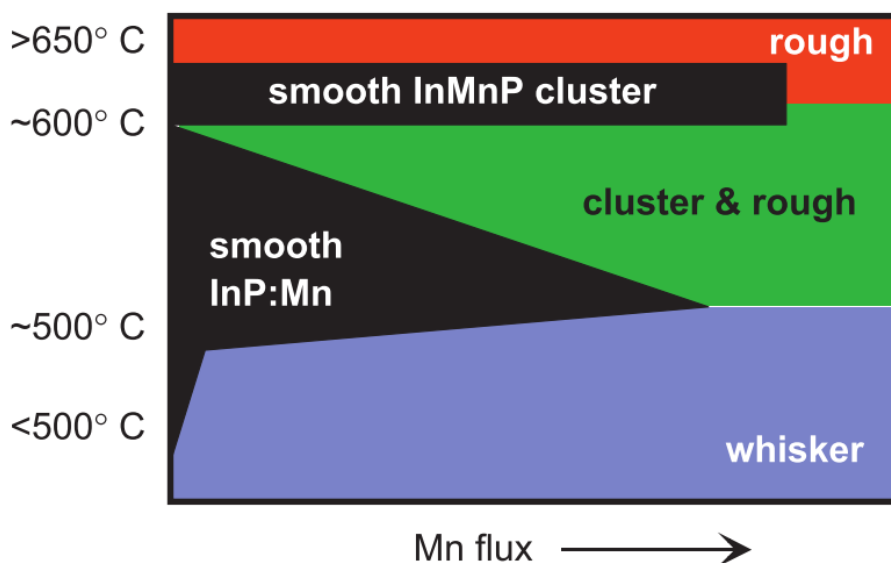


Figure 2-5 Diagramme des différents régimes de croissance durant la croissance de InP:Mn par MOVPE. Source : Réf.[76].

2.6 Croissance de couches minces de pnictures de manganèse sur des substrats semi-conducteurs III-V

Bien que les travaux présentés dans la présente thèse traitent essentiellement de matériaux hétérogènes, l'étude structurale de couches minces de pnictures de manganèse (ex. : MnP, MnAs, MnSb) s'avère très utile pour comprendre les mécanismes de croissance et l'origine de la texture dans les couches hétérogènes. La présente section présente brièvement les travaux concernant la texture et la croissance de pnictures de manganèse sur des substrats semi-conducteurs III-V. Cela inclut les études qui traitent de la croissance de couches épitaxiales, polycristallines et d'îlots en surface. La vaste majorité des études portent sur la croissance de couches de MnAs ou de MnSb sur différents substrats semi-conducteurs III-V. Ainsi, la première partie de la section portera sur les couches de MnAs, tandis que la seconde traitera des couches de MnSb et des quelques études sur MnP.

2.6.1 Croissance et orientation cristalline de couches minces de MnAs

La vaste majorité des travaux sur la croissance de couches minces de MnAs utilise l'épitaxie à jets moléculaires à basse température (entre 200 et 350 °C) comme technique de dépôt. On recense également quelques travaux utilisant l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Les sections 2.6.1.1 et 2.6.1.2 traiteront respectivement des couches obtenues par MBE pour des substrats de GaAs orienté-(001) et pour les substrats orientés différemment, tels que (111), (110), (113), etc. À la section 2.6.1.3 nous présenterons les travaux faits par MOVPE.

En 2006, L. Däweritz a publié un article synthèse très complet sur la croissance et la structure de couches de MnAs obtenues par MBE sur différents substrats orientés de GaAs [77]. Lors de la croissance par MBE, les couches obtenues peuvent être épitaxiales ou polycristallines. La réalisation de l'hétéroépitaxie du MnAs sur GaAs(001) est possible seulement à certaines conditions de croissance précises (que nous allons présenter à la section 2.6.1.1). Quand ces conditions sont satisfaites, les couches sont homogènes et très peu rugueuses : on y observe des marches atomiquement planes et la racine carrée moyenne (rms) de la rugosité est de l'ordre de 10 Å pour un balayage STM de $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ [78]. Quant aux couches ayant crû sur des substrats de GaAs orientés (111), (110) ou (113), elles sont généralement beaucoup plus rugueuses et polycristallines. À part quelques exceptions, les alignements épitaxiaux les plus souvent observés peuvent être séparés en deux grandes familles, qu'on nomme orientation plan M et plan C (*M-plane and C-plane orientations*):

- Plan M :
- Caractérisée par un alignement parallèle des **plans prismatiques** du MnAs [ex. : MnAs($1\bar{1}00$)] avec la surface GaAs(001).
 - Alignement le plus souvent rapporté lors de la croissance de MnAs sur une surface de GaAs orientée (001), (110) et (113)A
- Plan C :
- Caractérisée par un alignement parallèle des **plans basaux** du MnAs [ex. : MnAs(0002)] avec la surface GaAs(111).
 - Alignement le plus souvent rapporté lors de la croissance de MnAs sur une surface de GaAs orientée (111)A, (111)B.

2.6.1.1 Croissance MBE sur substrats de GaAs orientés (001)

Pour un substrat GaAs(001), les orientations possibles sont présentées à la Figure 2-6. Selon les conditions de croissance, le plan parallèle à la surface correspond à $\text{MnAs}(\bar{1}100)$ (i.e. plan M) et/ou à $\text{MnAs}(\bar{1}101)$ alors que l'axe c de la structure hexagonale (ou sa projection) est parallèle à la direction GaAs $[\bar{1}\bar{1}0]$ (orientation de type A) ou à la direction GaAs $[110]$ (orientation de type B). Les orientations les plus souvent observées sont A_0 , B_0 et B_1 . Les orientations A_1 et B^* sont beaucoup moins fréquentes. Elles coexistent parfois en faibles proportions par rapport à une orientation dominante ou apparaissent lors de conditions de croissance atypiques. Les travaux montrent que la présence de l'une ou l'autre de ces orientations dépend de la stœchiométrie de la surface (configuration des liens pendants (*dangling bonds*), reconstruction de surface), ce qui suggère que la minimisation de l'énergie d'interface est la force motrice qui définit l'orientation préférentielle des couches de MnAs.

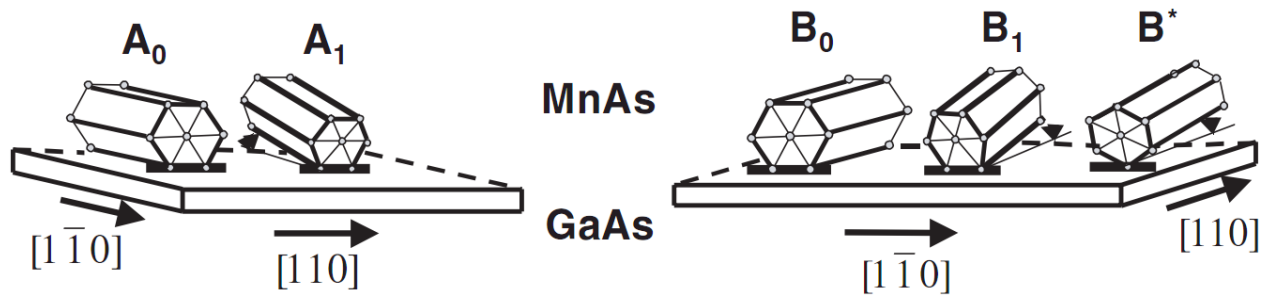


Figure 2-6 Illustration des différentes orientations cristallographiques rapportées pour des couches de MnAs obtenues par MBE sur GaAs(001). Les relations d'orientations entre les plans cristallographiques couches/substrat sont les suivantes :

A_0 : $\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}00)//\text{GaAs}(001)$, $\text{MnAs}[11\bar{2}0]//\text{GaAs}[110]$ et $\text{MnAs}[0001]//\text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}0]$

A_1 : $\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}01)//\text{GaAs}(001)$ et $\text{MnAs}[11\bar{2}0]//\text{GaAs}[110]$

B_0 : $\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}00)//\text{GaAs}(001)$, $\text{MnAs}[11\bar{2}0]//\text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}0]$ et $\text{MnAs}[0001]//\text{GaAs}[110]$

B_1 : $\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}01)//\text{GaAs}(001)$ et $\text{MnAs}[11\bar{2}0]//\text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}0]$

B^* : $\text{MnAs}(11\bar{2}1)//\text{GaAs}(001)$, $\text{MnAs}[10\bar{1}0]//\text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}0]$ et $\text{MnAs}[0001]\text{-incliné}//\text{GaAs}[110]$

Source : image provenant de la Réf. [77]

Tanaka *et al.* ont été les premiers à étudier l'orientation de couches de MnAs obtenues par MBE sur GaAs(001) en fonction de différentes configurations de surface [79]. Les couches qu'ils obtiennent sont hétéroépitaxiales et semi-cohérentes, les interfaces MnAs/GaAs sont lisses et abruptes et aucune dislocation n'est observée. Selon la préparation du substrat juste avant la croissance, les couches de MnAs vont croître selon l'une ou l'autre des orientations épitaxiales suivantes : (i) l'orientation de « type A » (i.e. A_0) ou celle de « type B » (i.e. B_1)⁶. L'orientation de type-A apparaît lorsque la surface du substrat est exposée à un flux d'arsenic pendant 1-2 minutes. Lors de cette exposition, on observe que la surface passe d'une reconstruction $c(4\times4)$ vers une version *désordonnée* de $c(4\times4)$, notée $d(4\times4)$. L'orientation de type B apparaît lorsqu'une monocouche de Mn est préalablement déposée sur la surface $c(4\times4)$ du GaAs. La présence de cette monocouche entraîne une surface (1×1) . L'orientation de type B apparaît également si la croissance de la couche de MnAs est amorcée directement sur la surface de GaAs- $c(4\times4)$. La différence d'alignement épitaxial s'explique par une configuration différente des liens pendants selon le traitement effectué sur la surface avant la croissance (i.e. un pré-dépôt de As ou un pré-dépôt d'une monocouche de Mn). Ces résultats ont été confirmés par une étude similaire de Morishita *et al.* [80]. Mentionnons également que Tanaka *et al.* ont confirmé leurs observations dans une étude sur la croissance de couches de MnAs sur des substrats d'InP(001) [81]. Ils ont montré que la couche de MnAs possède l'orientation de type A (i.e. A_0) lorsque la surface d'InP est exposée à un pré-dépôt d'arsenic.

Des résultats similaires sur des couches de MnAs ayant crû sur GaAs(001) ont également été obtenus par Schippan *et al.* [78], [82]. Pour des couches ayant crû sur des surfaces riches en As [$d(4\times4)$], les auteurs obtiennent une couche épitaxiale orientée A_0 uniquement. Par contre, lorsque la croissance est amorcée dans un environnement faible en As et riche en Mn, l'orientation B_0 domine dans les premiers instants de la croissance et l'orientation A_0 apparaît seulement après quelques nanomètres de dépôt (l'orientation B_0 correspond à une rotation azimutale de 90° de l'orientation A_0). Il en résulte une couche polycristalline où il y a coexistence des orientations A_0 et B_0 . Les auteurs indiquent que l'environnement de dépôt faible en As induit

⁶ La nomenclature « type-A » et « type-B » a été proposée par Tanaka *et al.* pour différencier les deux alignements épitaxiaux observés. Ils correspondent respectivement aux alignements A_0 et B_1 définis par Däweritz [77]

une transition de la reconstruction de surface d'un état $c(4\times 4)$ à un état (2×4) . Ainsi, selon eux, la présence de l'une ou l'autre des orientations est causée par le changement de configuration des liens à la surface de croissance. Schippan *et al.* ont aussi montré que l'épitaxie des grains orientés A_0 et B_0 (i.e. plan M) s'explique par un modèle de « coïncidence proche des sites atomiques » (*near-coincidence site lattice model*), où il y a un accord semi-cohérent entre chacun des quatre plans de $MnAs\{0002\}$ et chacun des six plans de $GaAs\{220\}$ [82], [83]. Ce ratio 4/6 réduit le désaccord de maille à environ 5% ce qui permet l'hétéroépitaxie d'une couche homogène entre les deux matériaux.

2.6.1.2 Croissance MBE sur substrats de GaAs orientés différemment que (001)

La croissance de couches minces de MnAs sur des substrats de GaAs orientés différemment que (001) a fait l'objet de plusieurs études. Sans en être une liste exhaustive, les Réf. [77], [79], [80], [84–88] présentent un portrait général des réalisations dans ce domaine. Plusieurs orientations de substrats de GaAs ont été étudiées : (111)A, (111)B, (112)B, (113)A, (113)B, (331)B et (110)⁷. En général, il est plus difficile de faire croître par MBE des couches planes et hétéroépitaxiales sur des substrats (110), (111) ou (113) que sur des substrats (001), la raison en étant que pour ces substrats, la croissance d'une couche tampon de GaAs plane nécessite l'adoption de certaines procédures spéciales afin d'éviter des problèmes morphologiques souvent induits par la création de facettes en surface. Malgré cela, la réalisation de couches hétéroépitaxiales planes et homogènes de MnAs a été rapportée sur des substrats de GaAs(111)B [84], [85], [89]. Pour les autres orientations, les couches obtenues sont généralement polycristallines, puisqu'on y détecte des grains avec différentes orientations cristallographiques.

Lors de la croissance sur un substrat GaAs(111)B, la couche de MnAs possède l'orientation plan C, c'est-à-dire que le plan basal MnAs(0001) est parallèle à la surface GaAs(111) (MnAs(0001)//GaAs(111) et MnAs $[\bar{1}\bar{1}20]$ //GaAs $[\bar{1}10]$). Cet accord semi-cohérent est favorisé par la symétrie hexagonale commune aux deux surfaces et par la différence de

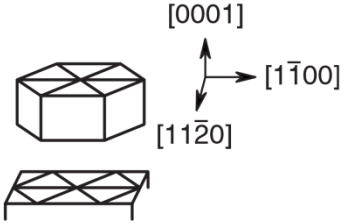
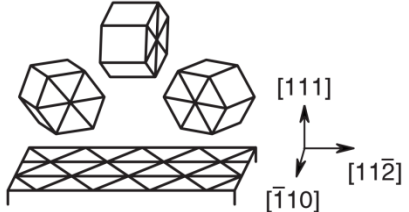
⁷ La notation A et B est utilisée pour identifier l'espèce chimique présente en surface. Un substrat de type A signifie que la surface de croissance est terminée d'atomes de l'élément III (ex. : gallium, indium). La surface de croissance d'un substrat de type B est terminée d'atomes de l'élément V (ex. : arsenic, phosphore). Noter que la surface opposée est de type A.

paramètre de maille relativement faible, f , entre MnAs et GaAs dans la direction $\text{MnAs}[\bar{1}\bar{1}20]$ (axe-a) qui est de l'ordre de $f = d_{\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}20)} - d_{\text{GaAs}(\bar{2}20)} / d_{\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}20)} \cong -7.5\%$. Pour une croissance sur des substrats GaAs(111)A, on observe cependant une seconde orientation qui coexiste avec la précédente. Cette orientation est caractérisée par la relation suivante : $\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}01) // \text{GaAs}(111)$ et $\text{MnAs}[\bar{1}\bar{1}20] // \text{GaAs}[\bar{1}\bar{1}0]$. Morishita *et al.* ont montré que la proportion entre les deux orientations dépend fortement de la température du substrat pendant le dépôt [80]. À des températures comprises entre 200 et 300 °C, la seconde orientation domine, mais disparaît à des températures supérieures à 350 °C. Selon les auteurs, cela pourrait être expliqué par le fait que le changement de température modifie la reconstruction de surface du substrat et favorise ainsi l'une des orientations par rapport à l'autre.

Takagaki *et al.* ont montré que sur des substrats de GaAs(111)B, la séquence de dépôt influence l'orientation de la couche de MnAs [86], [87], [90]. Leurs observations sont présentées au Tableau 2-4. Lorsque le dépôt est effectué d'une manière conventionnelle, les couches de MnAs sont orientées avec leur plan C parallèle à la surface (111)B. Par contre, en utilisant une séquence de dépôt inspirée de l'épitaxie en phase solide (voir Tableau 2-4), les films de MnAs ont leurs plans prismatiques $\text{MnAs}(1\bar{1}00)$ (i.e. plan M) orientés parallèlement à la surface (111)B. La présence de cette dernière orientation est intrigante puisque la symétrie cubique du plan M diffère de la symétrie hexagonale du plan GaAs(111), ce qui est généralement défavorable pour l'épitaxie. Dans la Réf. [87], Takagaki *et al.* proposent un mécanisme de croissance qui permet d'expliquer pourquoi la séquence de croissance modifie l'orientation cristalline de la couche. Pour une croissance conventionnelle, l'orientation cristalline s'établit lorsque la couche est très mince. À de faibles épaisseurs, la couche est plus « élastique » (même déformation, mais énergie totale plus modeste) et peut se déformer pour adopter une orientation qui minimise les liens pendants. L'orientation cristalline correspond à un état qui minimise à la fois l'énergie d'interface et la contrainte. Dans le cas de l'épitaxie en phase solide, on fait préalablement croître une couche amorphe de 2 nm que l'on recristallise par la suite. Ainsi, l'orientation cristalline s'établit au moment de la recristallisation, lorsque la couche possède déjà une certaine épaisseur. L'énergie d'interface est alors négligeable par rapport à l'énergie des déformations accumulée dans le volume de la couche. L'orientation cristalline correspond à l'état qui minimise la contrainte uniquement. Pour soutenir cette affirmation, Takagaki *et al.* montrent

que la contrainte résiduelle de l'orientation du « plan M » est plus faible que celle du « plan C », ce qui explique l'apparition de l'orientation « plan M » lors du dépôt en phase solide.

Tableau 2-4 Orientations cristallographiques de couches de MnAs sur substrat de GaAs(111)B en fonction de la séquence de dépôt tel que rapportée par Takagaki *et al.* [86], [90]

Séquence de dépôt	Orientations cristallographiques
<p><i>Dépôt MBE conventionnel :</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Croissance d'une couche tampon de GaAs à 600 °C 2. Croissance de la couche de MnAs à 250-270 °C 	<p>Plan C//GaAs(111)B</p> 
<p><i>Dépôt inspiré de l'épitaxie en phase solide (SSE : Solid state epitaxy) :</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Croissance d'une couche tampon de GaAs à 600 °C 2. Croissance d'une couche amorphe de MnAs de 2 nm à basse température (180-200 °C) 3. Interruption de la source d'arsenic (As_4) et augmentation de la température à 250 °C (Selon les auteurs l'absence d'un excès d'As en surface favorise la migration des adatoms de Mn en surface ce qui amorce la cristallisation à l'état solide du MnAs) 4. Lorsque la surface devient cristalline (indiqué par RHEED), la croissance de MnAs se poursuit à 250 °C comme pour un dépôt conventionnel par MBE. 	<p>Plan M//GaAs(111)B :</p> 

Dans la Réf.[88], Takagaki *et al.* montrent que la configuration des liens pendants modifie l'orientation cristallographique des couches. Dans cette étude, ils comparent la structure de couches de MnAs ayant crû sur des substrats GaAs(113) (type A et B) par épitaxie en phase solide (SSE) et par épitaxie à jets moléculaires (MBE). Les auteurs observent que les couches obtenues par épitaxie en phase solide sur un substrat GaAs(113)A présentent une orientation cristallographique très différente de celle des autres couches et jusqu'alors jamais observée : le plan MnAs(21 $\bar{3}$ 1) est parallèle à la surface de dépôt. L'orientation des grains possède aussi une

particularité intéressante : la proportion des grains ne suit pas la symétrie d'ordre quatre de la surface (113). Sur les quatre orientations équivalentes, seulement deux sont observées. Pour expliquer l'apparition de cette orientation inhabituelle, les auteurs montrent dans un premier temps que l'orientation présente un alignement semi-cohérent qui minimise la contrainte. Ensuite, ils expliquent que l'asymétrie dans la configuration des liens pendants à la surface de croissance (113) est responsable de la disproportion entre les orientations équivalentes. L'étude révèle également que l'orientation $(21\bar{3}1)$ n'apparaît pas lors de la croissance sur des substrats GaAs(113)B, ce qui vient confirmer que la configuration de la surface modifie la texture de la couche.

Bien que les travaux de Takagaki *et al.* ne traitent pas de façon quantitative des énergies en jeu, on retient que l'orientation cristallographique d'une couche mince de MnAs dépend de la configuration des liens pendants à l'interface de dépôt et de la contrainte. Selon le type de dépôt et de surface, l'un ou l'autre de ces aspects va prédominer et déterminer l'orientation de la couche.

2.6.1.3 Croissance de MnAs par MOVPE

Quelques études portent sur la croissance par MOVPE de MnAs sur des surfaces de semi-conducteur III-V. Contrairement à la croissance de couches hétérogènes, le dépôt de la matrice de GaAs est interrompu, et les paramètres de croissance sont ajustés pour permettre le dépôt du MnAs. Hara *et al.* ont étudié la croissance de MnAs sur des surfaces de InGaAs/InP(111)A [91] et de InGaAs/InP(111)B [92–94]. Les couches obtenues sont polycristallines et correspondent à des îlots de MnAs distribués en surface, comme le montre la Figure 2-7. Le Tableau 2-5 résume les propriétés structurales observées par Hara *et al.* En ce qui concerne la texture, les résultats sont semblables à ce qui a été observé dans les couches de MnAs/GaAs(111) obtenues par MBE. Par contre, dans le cas d'un dépôt sur un substrat (111)A, les auteurs observent un mode de croissance différent. En effet, les images TEM montrent que les grains de MnAs sont enfouis sous la surface contrairement à ce qui est observé pour les substrats (111)B, où les grains croissent en surface. Les auteurs proposent que ce mode de croissance correspond à un phénomène d'endotaxie [95–97]. L'endotaxie est un type de croissance caractérisé par des processus de diffusion faisant en sorte que les espèces chimiques sont redistribuées dans la couche et forment de nouvelles phases cristallines. Ainsi, le matériau déposé forme des cristaux

orientés qui pénètrent dans la couche tampon. L'apparition de ce type de croissance pourrait s'expliquer par l'utilisation de températures de croissance élevées lors d'un dépôt par MOVPE. Un dépôt par MOVPE s'effectue entre 550 et 700 °C, température plus élevées que les 200-300 °C utilisées pour un dépôt par MBE. À ces températures élevées, la mobilité des espèces chimiques (voire le Mn) pourrait être suffisante pour entraîner leur diffusion dans la matrice.

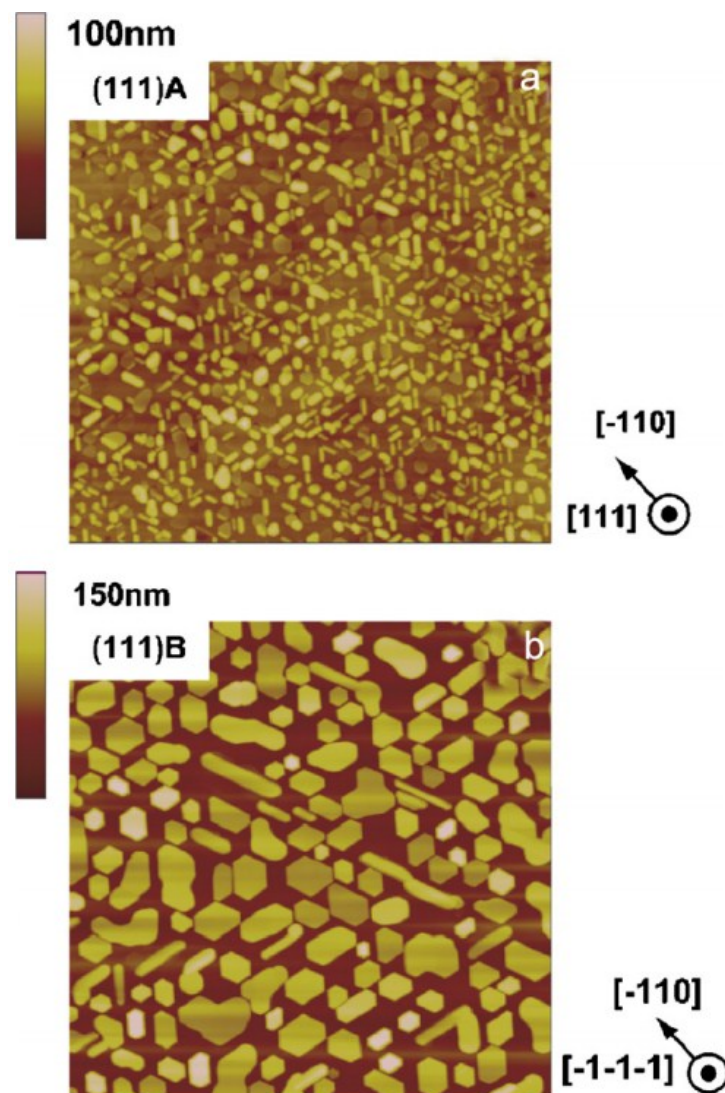


Figure 2-7 Images AFM d'îlots de MnAs obtenus sur : (a) InGaAs/InP(111)A et (b) InGaAs/InP(111)B. L'aire des scans est de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Source : Réf. [93]

Tableau 2-5 Synthèse des caractéristiques structurales d'îlots de MnAs ayant crû sur InGaAs/InP(111)A et InGaAs/InP(111)B rapportées par Hara *et al.* [91–94]

Substrat Type A	<ul style="list-style-type: none"> • Texture : deux orientations coexistent. <ol style="list-style-type: none"> 1. Plans MnAs(0001)//InGaAs(111) et MnAs[$\bar{1}\bar{1}20$]// InGaAs [$\bar{1}10$] 2. L'axe c est incliné d'environ 70° par rapport à la normale au plan InGaAs(111) • Taille : 100-150 nm de diamètre • <i>Croissance endotaxiale</i>
Substrat Type B	<ul style="list-style-type: none"> • Texture : plans MnAs(0001)//InGaAs(111) et MnAs[$\bar{1}\bar{1}20$]// InGaAs [$\bar{1}10$] • Taille : 130-170 nm de diamètre et 40-50 nm de hauteur • La taille des agrégats augmente avec la température de croissance et diminue avec le ratio de gaz Mn/Ga • La densité des agrégats augmente avec le ratio de gaz Mn/Ga et diminue avec la température de croissance

2.6.2 Croissance et orientation cristalline de couches minces de MnSb et MnP

La littérature contient aussi quelques études sur la croissance de couches minces de MnSb sur différents substrats semi-conducteurs, tels que GaAs(001) [19], [98–102], GaAs(111) [99], [103–105], GaAs(211) [99] et GaSb(001) [106], et selon différentes méthodes de dépôt, soit l'épitaxie à paroi chaude (HWE : *hot wall epitaxy*), l'épitaxie à jets moléculaires et le dépôt par laser pulsé. Sur des substrats GaAs(001), les couches sont généralement polycristallines ou correspondent à des îlots de MnSb en surface. Par contre, sur des substrats de GaAs(111) et GaAs(211) il est possible d'obtenir de couches homogènes et monocristallines de MnSb par MBE. Le MnSb possède une structure cristalline très semblable à celle du MnAs (voir Tableau 1-1). Le réseau cristallin est hexagonal et les axes a et c sont légèrement plus grands que ceux du MnAs ($a_{\text{MnAs}} = 3,720 \text{ \AA}$, $c_{\text{MnAs}} = 5,720 \text{ \AA}$, $a_{\text{MnSb}} = 4,128 \text{ \AA}$, $c_{\text{MnSb}} = 5,788 \text{ \AA}$). Cette similarité entre les deux matériaux fait en sorte que les propriétés structurales (morphologie et texture) des couches de MnSb sont très semblables à celles rapportées pour MnAs.

Akinaga *et al.* ont caractérisé l'influence de la température de croissance et de la reconstruction de surface sur l'orientation cristalline de couches de MnSb/GaAs(001) obtenues par MBE [100]. Les orientations observées par Akinaga *et al.* sont illustrées à la Figure 2-8, tandis que leurs résultats sur l'influence de la reconstruction de surface sont résumés au Tableau 2-6. On constate que les résultats sont très semblables à ceux rapportés pour les couches de MnAs/GaAs(001). En effet, la reconstruction de surface modifie la configuration d'orientations des grains de MnSb. Pour expliquer la différence d'orientation, les auteurs utilisent les travaux théoriques de Yang *et al.* qui portent sur la chemisorption du Mn sur une surface de GaAs(001) [107], [108]. Ces deux travaux se résument selon les trois points suivants :

- Un adatome de Mn est plus stable sur une surface terminée-As que sur une surface terminée-Ga.
- Sur une surface (001) terminée-As les positions stables d'un adatome de Mn sont des sites de type pont (symétrie d'ordre 2) situés à 1,19 Å au-dessus de la surface ou à 1,07 Å sous la surface.
- Sur une surface (001) terminée-Ga, la position stable d'un adatome de Mn est un site possédant une symétrie d'ordre 4 située à 0,23 Å sous la surface.

À partir de ces éléments, nous pouvons expliquer les orientations observées. Sur les surfaces riches en As, les adatoms de Mn vont se positionner sur les sites de type pont. Par conséquent, les grains de MnSb vont adopter l'orientation anisotrope de type I puisque les adatoms de Mn se lient avec les atomes d'As, dont les liens pendants sont alignés selon la direction $[1\bar{1}0]$ ou $[110]$. L'orientation des grains est définie par l'anisotropie des liens pendants des As. En ce qui concerne les surfaces riches en Ga, les résultats montrent qu'à 50 et à 250 °C on observe respectivement l'orientation de type II et de type I. Pour des températures de croissance élevées (250 °C), les auteurs suggèrent que la liaison Mn-As est favorisée en raison de la forte affinité entre Mn et As et ce, même si la surface est terminée-Ga. À cette température, les adatoms de Mn ont assez d'énergie pour pénétrer sous la surface terminée-Ga et occuper les sites de type pont. Les grains de MnSb vont alors adopter l'orientation de type I. À 50 °C, les adatoms de Mn n'ont pas assez d'énergie pour se lier avec les atomes d'As sous la surface et la liaison Mn-Ga est favorisée. Les adatoms de Mn se positionnent donc dans les sites de symétrie

d'ordre 4 et les grains de MnSb adoptent l'orientation isotrope de type II. Mentionnons que ces résultats sont cohérents avec les autres travaux publiés sur la croissance de MnSb sur GaAs (001) [99], [101], [102].

Il est également intéressant de comparer ces observations avec celles obtenues pour les couches de MnAs/GaAs(001). Les orientations de type I et de type II observées pour MnSb sont équivalentes aux orientations A_1 et B_1 rapportées pour les couches de MnAs (voir section 2.6.1.1). L'orientation de type I correspond à l'orientation B_1 , tandis que l'orientation de type II est un mélange des orientations A_1 et B_1 . Puisque les structures cristallines des deux matériaux sont très similaires, il n'est pas surprenant de retrouver les mêmes relations d'épitaxie.

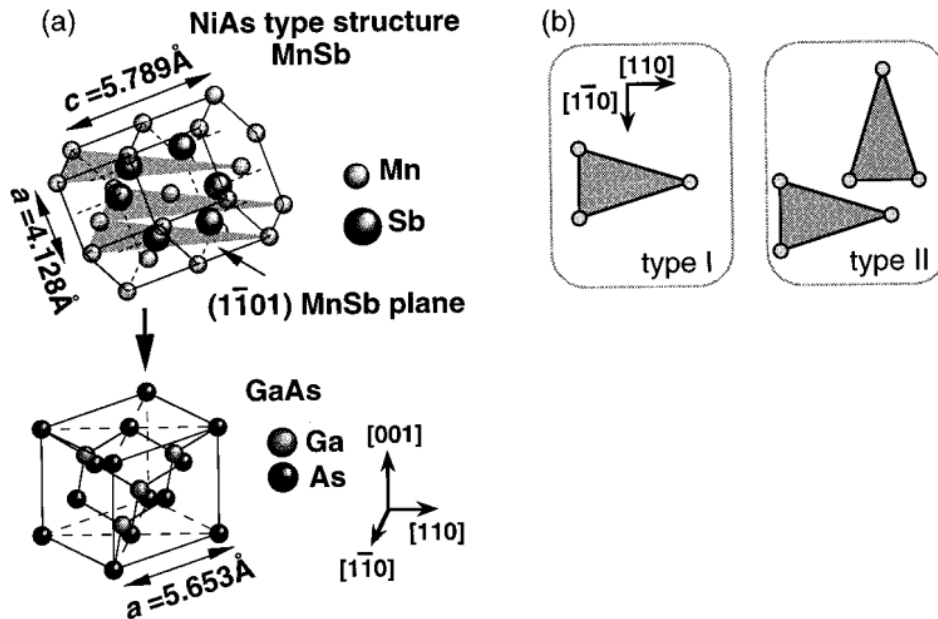


Figure 2-8 Illustration de l'orientation cristalline des couches de MnSb obtenues par MBE sur GaAs(001). (a) Vue transversale de l'orientation du réseau cristallographique de la couche de MnSb: le plan MnSb($1\bar{1}01$) est parallèle au plan GaAs(001). (b) Vue du dessus des orientations possibles selon la configuration de la surface de croissance. Le triangle représente le plan MnSb($1\bar{1}01$). Type I : la majorité des grains de MnSb ont leur axe a parallèle à GaAs $[1\bar{1}0]$ ou à GaAs $[110]$. Type II : des grains de MnSb avec leur axe a parallèle à GaAs $[1\bar{1}0]$ coexistent avec d'autres ayant leur axe a parallèle à GaAs $[110]$. Source : image adaptée de la Réf. [100]

Tableau 2-6 Orientation cristalline des couches de MnSb obtenues sur GaAs(001) à différentes températures et reconstructions de surface rapportées par Akinaga *et al.* [100]

Température de croissance du MnSb	Reconstruction de surface*	Type d'orientation (voir Figure 2-8)
50 °C	(2×4) – Surface riche en As	Type I
	(4×6) – Surface riche en Ga	Type II
250 °C	(2×4) – Surface riche en As	Type I
	(4×6) – Surface riche en Ga	Type I

*Les reconstructions de surfaces (2×4) et (4×6) sont obtenues respectivement en chauffant le substrat de GaAs-c(4×4) à 450 et à 500 °C. Après ces traitements thermiques, ces reconstructions subsistent aux températures de croissance du MnSb. La reconstruction (2×4) consiste en des dimères de As parallèles à GaAs[110]. La reconstruction (4×6) consiste en des dimères de Ga parallèles à GaAs[110].

Les études sur la croissance de MnSb sur des substrats de GaAs(111) rapportent la même orientation que dans les couches MnAs/GaAs(111), soit les plans MnSb(0001)//GaAs(111) et MnSb[1120]//GaAs[110]. En général, les couches de MnSb ayant crû sur GaAs(111) sont homogènes et hétéroépitaxiales. L'accord semi-cohérent est possible, car la différence de paramètre de maille, f , entre MnAs et GaAs dans la direction MnAs[1120] (axe-a) est de l'ordre de 3 % ($f = d_{\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}20)} - d_{\text{GaAs}(\bar{2}20)} / d_{\text{MnAs}(\bar{1}\bar{1}20)} \cong 3.1\%$) et parce que les deux interfaces, MnSb(0001) et GaAs(111), partagent une symétrie hexagonale. Quelques études rapportent également que la configuration chimique de la surface modifie la cristallinité des couches. Par exemple, Liu *et al.* ont montré que l'orientation de la couche est modifiée par la présence ou l'absence d'une pré-couche de Mn sur la surface de croissance [105].

Braun *et al.* ont montré que la croissance de MnSb sur GaSb(001) par MBE est endotaxiale [106]. En effet, les images TEM montrent clairement des grains orientés de MnSb qui pénètrent dans la matrice de GaSb. Les grains de MnSb ont des largeurs d'environ 300-400 nm et leur hauteur (pénétration dans le substrat) varie avec la température, allant de 100 à 300 nm pour des températures de croissance respective de 380 et 465 °C. Les grains possèdent

une orientation cristallographique identique à celle observée sur GaAs(001) : MnSb($1\bar{1}01$)/GaSb(001) et MnSb($\bar{1}2\bar{1}0$)/GaSb($1\bar{1}0$).

En ce qui concerne la croissance de MnP, il semble qu'une seule étude ait été réalisée. Dans cette brève étude, Choi *et al.* caractérisent la structure d'une couche mince de MnP de 50 nm obtenue sur GaAs(001) par MBE [109]. La phase MnP est identifiée au moyen d'une mesure de l'aimantation en fonction de la température qui montre que la couche possède une température de Curie de 300 K. Une mesure de diffraction des rayons X θ - 2θ suggère que la couche de MnP croît selon l'orientation préférentielle MnP{211}/GaAs(100). Cependant, étant donné à la faible résolution du balayage, il est difficile d'identifier correctement les pics de MnP et, par le fait même, l'alignement semi-cohérent. De plus, il est impossible de statuer sur la microstructure de la couche (ex. : hétéroépitaxiale, polycristalline) en raison de l'absence de mesure de microscopie.

2.7 Synthèse : croissance et structures de couches hétérogènes SC:FM

La présente section est une synthèse de l'état des connaissances présentées précédemment. Son objectif est de rassembler les résultats présentés afin de mettre en lumière les problèmes à résoudre dans le domaine des couches hétérogènes.

2.7.1 Croissance des couches hétérogènes

Il existe trois méthodes pour fabriquer des couches hétérogènes hybrides semi-conductrices/ferromagnétiques : (1) recuit thermique de couches minces de semi-conducteurs magnétiques dilués obtenues par épitaxie à jets moléculaires à basse température; (2) recuit thermique de couches minces semi-conductrices obtenues par implantation d'ions magnétiques; (3) croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Les méthodes par recuit sont les plus souvent utilisées. Le recuit amorce un processus de diffusion des atomes de Mn qui mène à la formation d'agrégats à base de Mn encastrés dans la matrice III-V. Les propriétés structurales des couches hétérogènes obtenues par recuit dépendent essentiellement des paramètres du recuit (température, temps de recuit) et de l'état initial de la matrice avant le recuit (concentration de Mn, présence de défauts cristallins).

Lorsque les couches sont fabriquées à partir du recuit d'un semi-conducteur magnétique dilué obtenu par LT-MBE, la formation d'agrégats est le résultat d'un processus de diffusion ponctué par différents états hétérogènes : (1) une accumulation des atomes de Mn sur les plans {111} (postulé par Moreno *et al.* [36], [52]); (2) formation de petits agrégats Mn(Ga)As zincblende tétraédriques cohérents avec la matrice; (3) formation d'un mélange d'agrégats Mn(Ga)As zincblende désordonnés et d'agrégats de MnAs hexagonal; (4) formation d'agrégats de MnAs hexagonal dans une matrice où la concentration de Mn est faible. Ces observations sont cohérentes avec les études théoriques qui prédisent une tendance des atomes de Mn à s'agglomérer et une séparation de phase de la couche homogène en ses composés binaires MnAs et GaAs (voir section 2.2). L'état constitué d'agrégats zincblende (comme la matrice) est un état transitoire (ou métastable). En effet, lorsque les agrégats ont des tailles de quelques nanomètres seulement, on peut supposer qu'il est énergétiquement favorable de former des agrégats cohérents avec la matrice qui minimisent les déformations de la matrice, mais accumulent de l'énergie élastique proportionnelle au volume des agrégats. Si on maintient l'apport d'énergie dans le système (augmentation du temps de recuit ou de la température), la diffusion de Mn (favorable à l'agrégation) élargit les agrégats et le système tend vers l'état d'équilibre constitué d'agrégats hexagonaux qui minimisent l'énergie libre. L'énergie élastique associée aux agrégats peut générer des défauts et il y a probablement une énergie résiduelle de contrainte, répartie entre les agrégats et la matrice. Par contre, la déformation à l'interface couche/substrat est plus faible dans la couche hétérogène GaAs:MnAs que dans la couche homogène, ce qui favorise aussi la formation d'agrégats hexagonaux [36], [48].

Dans le cas des couches de GaAs:MnAs obtenues par implantation ionique, on obtient également des agrégats de MnAs-hexagonal encastrés dans la matrice. Par contre, une forte proportion des agrégats est située en surface et on observe la présence de défauts dans la matrice. Cette différence de morphologie s'explique par le fait que l'état initial de la matrice après l'implantation possède beaucoup plus de défauts que celle des couches obtenues par LT-MBE. La formation des agrégats repose sur la diffusion des atomes de Mn. Or, la position de ces atomes dans le réseau (interstitielle ou substitutionnelle) et la présence de défauts ponctuels va modifier

la mobilité des atomes de Mn⁸ et par le fait même la structure finale de la couche recuite. En somme, la structure de la matrice avant le recuit influence fortement la morphologie finale de la matrice et des agrégats.

En ce qui concerne la taille, la nature et l'orientation cristallographique des agrégats, les deux techniques par recuit donnent des résultats similaires. Lorsque la température et le temps de recuit sont du même ordre, on obtient, dans les deux cas, des agrégats de 10 à 50 nm de MnAs-hexagonal encastrés dans une matrice de GaAs. Nous avons également souligné que la température de recuit et le temps de recuit modifient la taille. En effet, une augmentation de la température ou du temps de recuit favorise la formation de gros agrégats, peu importe la technique d'incorporation de Mn. Nous avons aussi rapporté que la nature des agrégats dépend de la température de recuit. Par exemple, dans le cas des couches obtenues par implantation, on observe la formation d'agrégats de MnGa pour des températures de recuit supérieures à 800 °C. Concernant l'orientation cristallographique, les travaux rapportent tous la même orientation : les agrégats de MnAs sont majoritairement orientés selon les relations $\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$.

La troisième méthode de fabrication consiste à faire croître la couche dans un système de dépôt par MOVPE. La température requise pour ce type de dépôt est généralement plus élevée, ce qui permet la formation d'agrégats sans besoin de recourir à un recuit après le dépôt. Pour l'instant, il y a très peu d'études portant sur l'utilisation de cette méthode. Les quelques études existantes montrent que les couches hétérogènes obtenues présentent des agrégats beaucoup moins uniformes en taille et en distribution que ceux observés dans les couches obtenues par LT-MBE suivi d'un recuit. De plus, les agrégats ont des tailles moyennes et des distributions de taille beaucoup plus élevées. Pour les couches de GaAs:MnAs, l'orientation cristallographique des agrégats est la même que celle rapportée avec les méthodes par recuit.

Que retient-on de la mise en commun de ces travaux sur la croissance des couches hétérogènes? D'abord, on remarque que les informations données sont assez disparates et souvent anecdotiques, particulièrement pour les couches obtenues par MOVPE. Plusieurs articles

⁸ Puisque le recuit répare les défauts, la mobilité des atomes de Mn devrait être affectée seulement pour des recuits courts ou au début de long recuit.

rapportent des résultats structuraux provenant d'un éventail limité de conditions de croissance. Il y a peu de données systématiques traitant de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales. Dans ces circonstances, il est difficile d'établir des tendances permettant de prédire la structure des agrégats et de la matrice.

Il est donc nécessaire d'entreprendre une étude systématique de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales. Les travaux présentés dans la présente thèse visent à identifier les mécanismes de croissance en œuvre lors de la fabrication de couches hétérogènes par MOVPE. Pour l'instant, nous avons très peu d'information sur la formation des agrégats dans les couches hétérogènes obtenues par MOVPE. Les observations suggèrent que la formation des agrégats se produit à la surface de la couche et qu'au fur et à mesure que la couche croît, les agrégats s'encastrent dans la matrice. De plus, des travaux sur la croissance d'îlots de MnAs obtenus par MOVPE (section 2.6.1.3) ont montré que dans certaines conditions, la croissance est endotaxiale. Ces résultats suggèrent que la contribution des énergies en jeu lors d'un dépôt par MOVPE pourrait différer de celle des énergies à l'œuvre lors de la croissance des couches obtenues par recuit. On peut supposer que si les agrégats se forment en surface, la contribution de l'énergie élastique et d'interface sera différente de celle d'agrégats formés en volume. Notre étude de l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de formation des agrégats et comment ils affectent les propriétés structurales des agrégats et de la matrice.

2.7.2 Structure des agrégats : texture et nature des agrégats

Pour développer de nouveaux dispositifs magnétiques, il faut pouvoir réguler de près les propriétés structurales des agrégats et de la matrice. Parmi l'ensemble des propriétés structurales, certaines jouent un rôle majeur dans la détermination des propriétés magnétiques de la couche. C'est le cas entre autres de la texture et de la nature des agrégats, qui modifient radicalement les propriétés magnétiques des couches. Nous allons donc nous concentrer ci-dessous sur ces deux aspects des agrégats, en résumant les travaux rapportés par la littérature et en exposant les problèmes liés à leurs caractérisations.

2.7.2.1 Texture des agrégats

Nous avons vu que la littérature portant sur la texture des agrégats dans les couches hétérogènes est assez pauvre. Par contre, celle qui porte sur les couches minces de pnictures de manganèse ayant crû sur des substrats semi-conducteurs (section 2.6) est relativement riche et les résultats rapportés peuvent être utiles pour mieux comprendre ce qui se passe dans les couches hétérogènes.

2.7.2.1.1 Couches minces de pnictures sur substrats semi-conducteurs

L'orientation dite plan M est la plus souvent rapportée lors de la croissance de MnAs sur une surface de GaAs orientée-(001). Elle se caractérise par les plans prismatiques du MnAs [ex. : $\text{MnAs}(1\bar{1}00)$] parallèles à la surface $\text{GaAs}(001)$ (voir section 2.6.1). L'épitaxie est expliquée par un accord semi-cohérent où chacun des quatre plans de $\text{MnAs}\{0002\}$ coïncide avec chacun des six plans de $\text{GaAs}\{220\}$. Les travaux montrent que la reconstruction de surface avant le dépôt modifie l'orientation azimutale des grains [rotation autour de la normale du plan (001)]. Lorsque la surface est exposée à un fort flux d'As, la majorité des grains ne possèdent qu'une seule orientation azimutale. Par contre, lorsque le flux d'As est réduit et que celui du Mn est augmenté, on observe que les grains coexistent dans deux orientations azimutales ayant une rotation de 90° entre elles.

Lors de la croissance de MnAs sur un substrat de GaAs orienté-(111), on observe principalement l'orientation dite plan C : le plan basal du MnAs [ex. : $\text{MnAs}(0002)$] qui est parallèle à la surface $\text{GaAs}(111)$ (voir section 2.6.1). La symétrie hexagonale partagée par les deux surfaces permet un accord semi-cohérent qui favorise la croissance de cette orientation. Plusieurs travaux montrent également qu'en modifiant la surface du substrat (A ou B) ou la séquence des dépôts, on peut faire apparaître de nouvelles orientations. Les résultats de ces travaux (voir section 2.6) indiquent que l'orientation cristallographique d'une couche mince de MnAs dépend de la configuration des liens pendants à l'interface des couches déposées et de la contrainte. Or, selon le type de dépôt et/ou la surface du substrat, l'un ou l'autre de ces aspects va prédominer et ainsi déterminer l'orientation de la couche.

Les travaux sur la croissance de couches de MnSb sur des substrats de GaAs rapportent sensiblement les mêmes résultats que ceux concernant les couches de MnAs. Par exemple, lors

d'un dépôt de MnSb sur une surface de GaAs orientée-(001), on observe une modification de l'orientation azimutale des grains selon la reconstruction de surface. Celle-ci est identique à celle observée pour les couches de MnAs. Une analyse intéressante sur la chemisorption du Mn à la surface de GaAs permet d'expliquer le changement de texture. L'analyse repose sur deux considérations : (1) un atome de Mn est plus stable sur une surface terminée-As que sur une surface terminée-Ga, étant donné la forte affinité de la liaison Mn-As; et (2) la liaison Mn-As présente une symétrie d'ordre deux et celle de Mn-Ga d'ordre quatre. Ainsi, lors de la croissance sur une surface terminée-Ga, on observe quatre orientations équivalentes définies par une rotation azimutale de 90° . Pour une croissance sur une surface terminée-As, on observe deux orientations équivalentes définies par une rotation azimutale de 180° .

2.7.2.1.2 Couches hétérogènes SC:FM

En ce qui concerne la texture des couches hétérogènes, les données se résument essentiellement à ce qui a été rapporté dans le système GaAs:MnAs, c'est-à-dire que la majorité des agrégats possède l'orientation du plan C $[\text{MnAs}\{0001\} // \text{GaAs}\{111\}]$ et $\text{MnAs}\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle // \text{GaAs}\langle 110 \rangle$. Notons d'abord que cela coïncide avec ce qui est observé dans les couches minces. Par contre, l'étude des couches minces nous indique qu'il y a souvent plusieurs familles d'orientations qui coexistent, ce qui n'a pas été étudié dans les couches hétérogènes. En fait, il y a très peu de données sur la texture des couches hétérogènes. Les données sont souvent partielles et peu systématiques, la raison étant qu'il est très difficile de bien caractériser la texture des couches hétérogènes avec les outils conventionnels, car ceux-ci sont insuffisants pour obtenir une caractérisation complète de la texture. Les études rapportées jusqu'à maintenant sont basées uniquement sur des observations de microscopie électronique en transmission et/ou des mesures de diffraction des rayons X en géométrie Debye-Scherrer ou haute résolution. Ces mesures permettent de statuer sur la présence de certaines orientations cristallographiques, mais comme elles reposent sur l'observation individuelle d'agrégats ou sur une mesure locale⁹ de l'espace réciproque (Réf.[110]), la probabilité de ne pas observer certaines orientations cristallographiques

⁹ La diffraction des rayons X en géométrie Debye-Scherrer ou en haute résolution correspond à une mesure restreinte de l'espace réciproque. En géométrie Debye-Scherrer, la mesure n'est sensible qu'aux plans parallèles à la surface. En haute résolution, la mesure n'est sensible qu'à une famille de plans.

est grande, surtout pour des échantillons fortement texturés. De plus, si plusieurs orientations coexistent, il est impossible par ces méthodes d'obtenir de l'information sur la quantité relative des différentes orientations cristallographiques. Ainsi, pour obtenir une description complète de l'orientation cristallographique des agrégats, il est nécessaire d'effectuer une mesure statistique. Une cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque par diffraction des rayons X permet d'obtenir une telle description. La description de cette technique et les résultats obtenus sur des couches hétérogènes à base de GaP sont présentés respectivement aux chapitres 3 et 5.

À la lumière de ces observations, on constate qu'il subsiste encore beaucoup de questions concernant la texture des couches hétérogènes. Est-ce qu'il y a d'autres orientations possibles que celles déjà rapportées? Quelle est l'influence des paramètres de croissance sur la texture? De plus, on peut se demander quel sera l'effet de la technique de croissance sur la texture. En effet, nous avons suggéré que lors d'un dépôt par MOVPE les agrégats se forment en surface. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que la texture des agrégats soit semblable à ce qui a été rapporté dans les couches minces (section 2.6). Cela signifie également que l'énergie d'interface (ou la configuration des liens pendants) devrait affecter fortement la texture des agrégats obtenus par MOVPE. Notre étude sur la description de la texture présentée au chapitre 5 va nous permettre de répondre à ces différentes interrogations et permettra éventuellement de comprendre les mécanismes de formation des couches hétérogènes.

2.7.2.2 Nature des agrégats

Un des défis dans la caractérisation structurale des couches hétérogènes est de déterminer sans ambiguïté la nature exacte des agrégats présents dans la matrice. C'est important, car c'est la nature des agrégats qui va principalement déterminer les propriétés magnétiques de la couche. Pour le système GaAs à base de Mn, la littérature relève la présence de MnAs-hexagonal, de Mn(Ga)As zincblende et d'alliage de Mn_nGa_m . Dans les matériaux à base d'indium ou de phosphore, des agrégats de MnP et d' $InMn_3$ ont été observés. Selon l'alliage semi-conducteur III-V utilisé, plusieurs composés à base de Mn peuvent se former (pour un aperçu des alliages possibles, consulter le Tableau 6-8). Cependant, les pnictures de manganèse semblent les plus susceptibles de se former (ex. : Mn-P, Mn-As, Mn-Sb) et c'est d'ailleurs ce que rapporte la littérature. Ainsi, lors de la fabrication d'un matériau hétérogène, il est probable que plusieurs phases coexistent (ex. : MnP et Mn_2P). Ces phases ont généralement une nature magnétique

différente et elles vont influencer les propriétés magnétiques de la couche. Leur structure cristalline peut aussi avoir une influence sur la microstructure de la matrice. Il est donc essentiel de détecter et de caractériser les différentes phases présentes dans la couche.

Cependant, les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la nature des agrégats sont inadéquates pour les systèmes multiphasés et fortement texturés. Ces techniques sont la diffraction des rayons X en géométrie Debye-Scherrer, la microscopie électronique en transmission et la magnétométrie. Ces techniques présentent des limitations qui dans certains cas peuvent rendre la détection de phases cristallines très difficile. Le problème avec la diffraction rayons des X en géométrie Debye-Scherrer est que la mesure ne couvre qu'une petite partie de l'espace réciproque (Réf.[110]). La mesure n'est sensible qu'aux plans parallèles à la surface. Or, pour des agrégats fortement texturés, il est possible que la diffraction de certains plans n'apparaisse pas sur la courbe de diffraction, ce qui rend l'identification beaucoup plus difficile. La microscopie électronique en transmission est essentiellement une mesure locale. Cette mesure permet l'identification adéquate d'un grain, mais pas de l'ensemble des grains. Concernant la magnétométrie, elle est sensible aux agrégats magnétiques uniquement et il peut s'avérer difficile d'interpréter un signal magnétique provenant de la contribution de plusieurs alliages magnétiques orientés. L'avancement dans le domaine des couches hétérogènes requiert donc l'identification systématique et sans ambiguïté de la nature des agrégats. Heureusement, la technique de cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque mise au point par notre groupe de recherche (section 3.3.2) permet une identification adéquate des agrégats.

Chapitre 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans le présent chapitre nous présentons d'abord la technique de croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques utilisée pour fabriquer les couches minces hétérogènes de GaP:MnP. Ensuite, nous décrivons les outils expérimentaux utilisés pour caractériser la structure des couches hétérogènes. Ces outils sont la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie en parallèle de la perte d'énergie des électrons (PEELS), la diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD), la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque par diffraction des rayons X et la spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS).

3.1 Croissance des couches minces de GaP:MnP par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

Les échantillons présentés dans cette thèse ont été fabriqués par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques dans un réacteur horizontal à parois froides [111], tel qu'illustré à la Figure 3-1. Au moment de la croissance, les composés organométalliques sont acheminés par un gaz porteur d'hydrogène purifié jusqu'au réacteur où se trouve le substrat placé sur un susceptible de graphite (porte-échantillon). Le dépôt se fait à la surface du substrat qui est chauffé à des températures suffisamment élevées pour permettre la décomposition des organométalliques. Les paramètres de croissance sont la température du substrat, le flux de gaz de chacun des organométalliques, le flux total dans le réacteur, la pression totale dans le réacteur et le temps de dépôt.

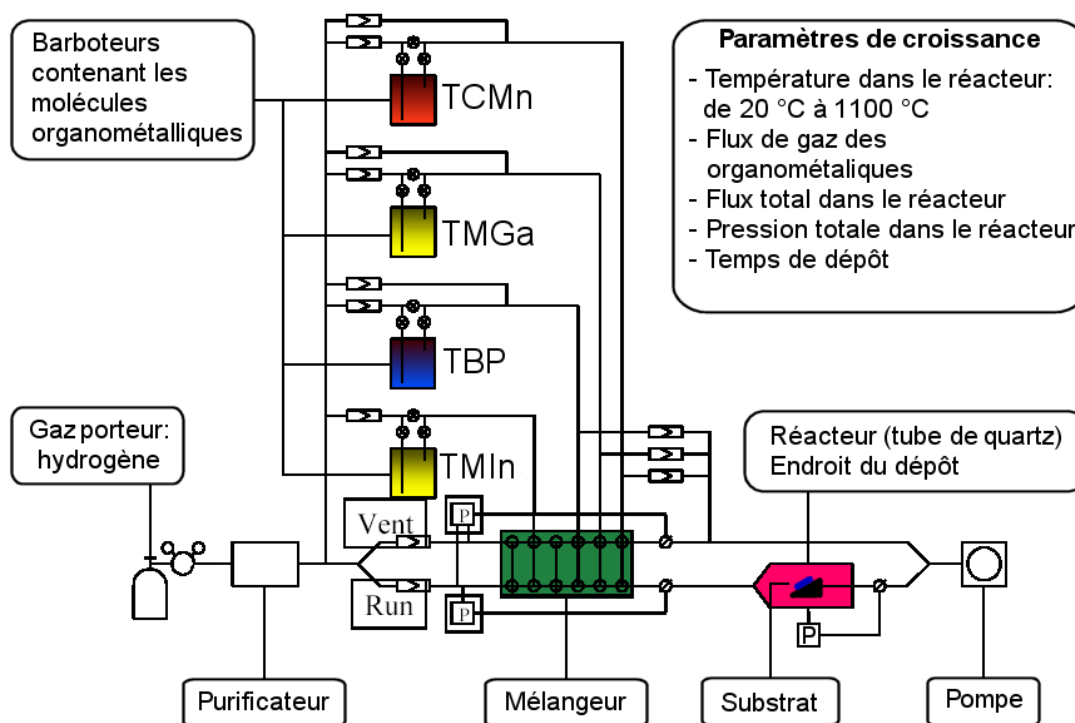


Figure 3-1 Schéma d'un système de dépôt par MOVPE.

La croissance des couches de GaP:MnP est effectuée à partir des sources de triméthylgallium (TMGa), de tert-butylphosphine (TBP) et de tricarbonyl méthylcyclopentadiényle de manganèse (MCTMn). La pression totale dans le réacteur a été réglée à 40 Torr avec un flux total de 4000 sccm (*standard cubic centimeter per minute*, à pression et à température standard). Le flux de TMGa a été fixé à 8,6 $\mu\text{mol/min}$, ce qui équivaut à une pression partielle de 2 mTorr dans le réacteur. Ceci donne un taux de croissance de GaP d'environ 1,2 $\mu\text{m/heure}$ sur un substrat de GaP(001) et ce, pour une température de croissance de 650 °C. Le flux de TBP a été ajusté à 670 $\mu\text{mol/min}$ (sauf mention contraire), pour fixer le ratio des éléments V et III, J_V/J_{III} , à 80. Préalablement à la croissance, les substrats de GaP sont nettoyés dans l'acétone, l'isopropanol et l'eau déionisée. Il s'ensuit une attaque chimique de deux minutes dans une solution de $\text{HNO}_3\text{:HCl:H}$ à 60 °C. Ils sont ensuite séchés à l'azote purifié et immédiatement insérés dans le réacteur, où ils sont recuits pendant 10 minutes à 700 °C sous atmosphère de TBP. Ceci permet d'enlever des traces d'oxyde de la surface du substrat de GaP. Précédant le dépôt de GaP:MnP, une couche tampon de 200 nm de GaP est déposée à 700 °C. Ensuite, la température de croissance T_s est ajustée sans interrompre la croissance du GaP et, une

fois qu'elle est stabilisée, le MCTMn est introduit dans le réacteur afin d'amorcer la croissance de la couche hétérogène de GaP:MnP. Au cours de notre étude, nous avons fait varier le flux de l'organométallique MCTMn, le ratio V/III, la température de croissance T_s , le temps de croissance et l'orientation du substrat. Le Tableau 3-1 présente la plage de valeurs des paramètres de croissance évaluée durant ce projet. Notons qu'au cours de notre travail nous avons fait croître plus d'une centaine d'échantillons de GaP:MnP, certains avec les mêmes conditions de croissance afin de vérifier notre degré de reproductibilité d'un échantillon à l'autre.

Tableau 3-1 Plage de valeurs des paramètres de croissance évaluée.

Paramètre de croissance	Plage évaluée
Flux du MCTMn	de 0,0025 à 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$
Ratio V/III	de 40 à 100
Température de croissance	de 500 à 700 °C
Temps de croissance	de 90 secondes à 45 minutes
Orientation du substrat	GaP(001), GaP(110) et GaP(111)

3.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) utilise un faisceau d'électrons qui est transmis à travers un échantillon aminci pour caractériser sa structure. L'appareil est constitué d'une source d'électrons, de lentilles électrostatiques convergentes et de diaphragmes. Les électrons de la source sont accélérés (de l'ordre de la centaine de keV) et dirigés à travers l'échantillon à l'aide des lentilles et diaphragmes. La TEM est une technique puissante qui permet d'intégrer sur un même appareil plusieurs outils de caractérisation. Selon la configuration des lentilles, des diaphragmes et du type de détecteur utilisé, on peut faire de l'imagerie, de la diffraction des électrons ou de l'analyse chimique. La Figure 3-2 illustre les principaux

composants d'un microscope électronique en transmission ainsi que la configuration des faisceaux selon que l'on soit en mode imagerie ou diffraction. Au cours de nos travaux nous avons exploité l'imagerie par contraste de diffraction, la diffraction des électrons, l'imagerie haute résolution (HR-TEM) et l'analyse chimique par spectroscopie en parallèle de la perte d'énergie des électrons (PEELS - *parallel electron energy loss spectroscopy*). Dans les prochaines sections, nous allons présenter ces différents modes de caractérisation ainsi que la méthodologie requise pour la préparation des échantillons.

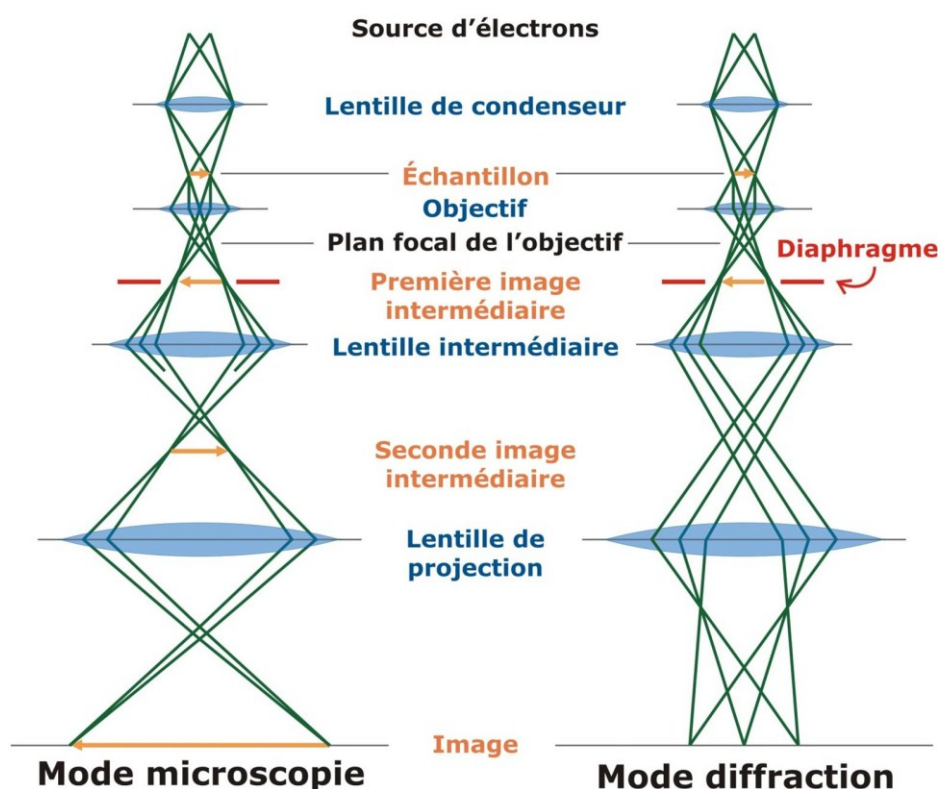


Figure 3-2 Montage d'un microscope électronique en transmission. L'ajustement des lentilles permet de passer du mode microscopie (ou imagerie) au mode diffraction.

3.2.1 Imagerie et diffraction des électrons

Dans son mode le plus couramment utilisé, la TEM repose sur la diffraction des électrons. Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un échantillon cristallin, une partie du faisceau est transmise et une partie est diffractée par les plans cristallins. La Figure 3-3 (a) illustre une figure de diffraction d'une couche de GaP:MnP à l'axe de zone [110] du GaP. Dans cette image le

faisceau transmis, noté FT, est parallèle à la direction $[110]$ du GaP. Les points observés sur l'image correspondent à la diffraction de plans cristallins ayant leur normale perpendiculaire à la direction $[110]$ (i.e. dans le plan de l'image). En modifiant la configuration des lentilles électrostatiques, on peut obtenir pour une certaine région de l'échantillon le cliché de diffraction ou une image. Les contrastes obtenus en mode imagerie seront déterminés par les conditions de diffraction. Les intensités de l'image correspondent à la contribution de l'intensité provenant des faisceaux transmis et diffractés. À l'aide d'un diaphragme, on peut modifier cette contribution et ainsi modifier le contraste de l'image. Lorsque les faisceaux diffractés sont bloqués et que le faisceau transmis est libre de se rendre au détecteur, on obtient une image en fond clair, tel qu'illustré à la Figure 3-3 (b). Les régions sombres sont des régions où les électrons diffractent, tandis que les régions claires indiquent que les électrons sont transmis au détecteur. Dans le cas où tous les faisceaux sont bloqués à l'exception des faisceaux diffractés appartenant à un plan en particulier, on obtient une image en fond sombre tel qu'illustré à la Figure 3-3 (c). Ici les régions claires indiquent qu'il y a diffraction des électrons pour le plan cristallin sélectionné, et les régions sombres que les électrons sont transmis au détecteur ou diffractent dans une autre direction.

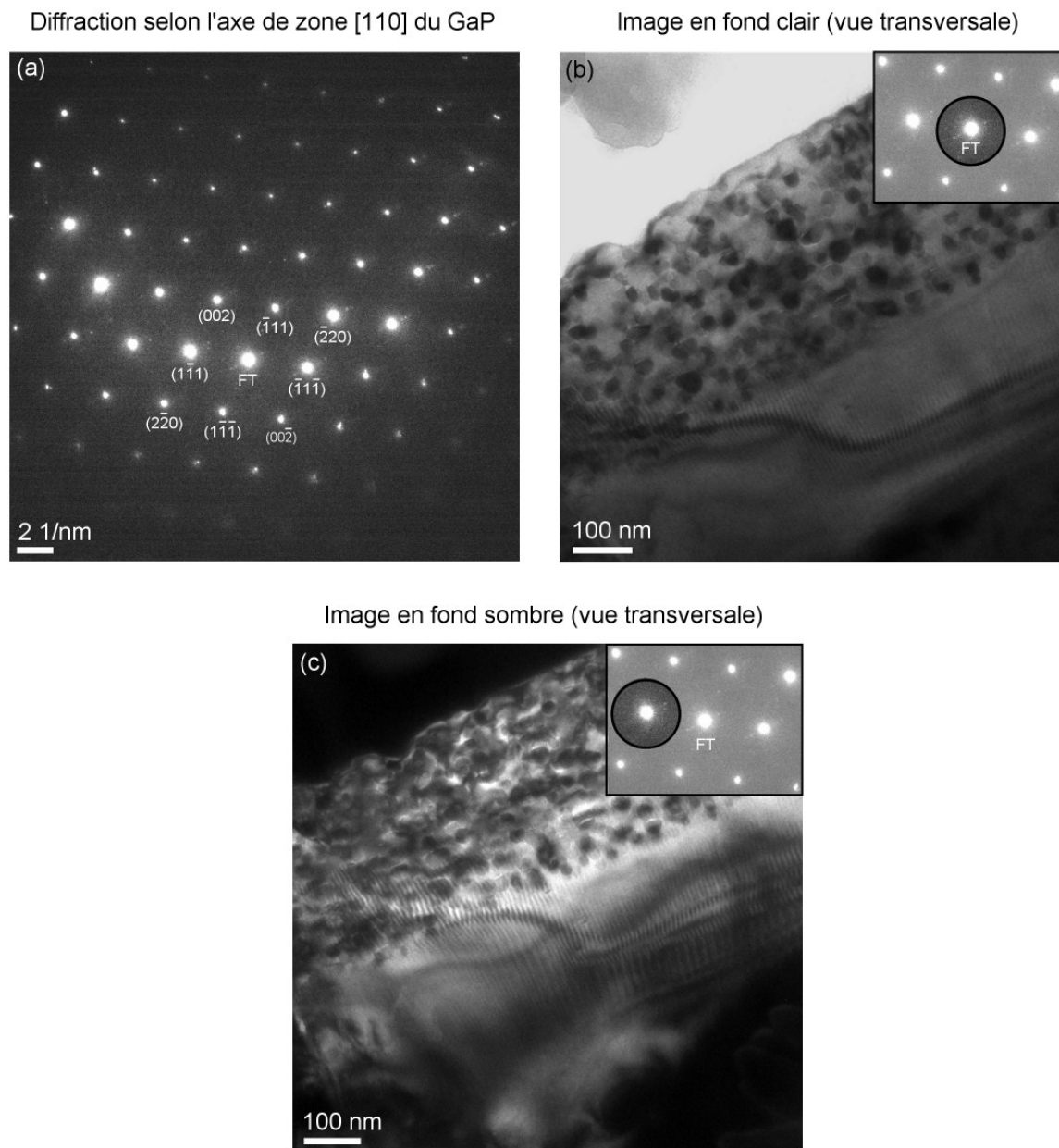


Figure 3-3 Explication des modes de diffraction et d'imagerie en TEM. (a) Cliché de diffraction selon l'axe de zone [110] du GaP d'un échantillon typique de GaP:MnP. La mention FT indique le faisceau transmis. (b) Image en fond clair selon l'axe de zone GaP[110] d'un échantillon de GaP:MnP. L'insertion dans le coin supérieur droit indique la condition de diffraction : un diaphragme bloque les faisceaux diffractés et seul le faisceau transmis atteint le détecteur. (c) Image en fond sombre selon l'axe de zone GaP[110] d'un échantillon de GaP:MnP. L'insertion dans le coin supérieur droit indique la condition de diffraction : un diaphragme bloque tous les faisceaux excepté un faisceau diffracté précis, en l'occurrence GaP(1 $\bar{1}1$).

La condition de diffraction $2fIg$ (deux faisceaux et un vecteur de diffraction) est une configuration de diffraction couramment utilisée pour obtenir différents contrastes. La Figure 3-4 est un exemple de configuration $2fIg$: on y voit la figure de diffraction en (a) ainsi que l'image associée en (b). Dans cette configuration, on incline l'échantillon (i.e. les plans cristallins) afin d'obtenir un cliché de diffraction composé d'un seul faisceau diffracté (appartenant à un plan précis) et du faisceau transmis. La figure de diffraction devrait donc en théorie contenir deux faisceaux, dont l'un est un faisceau diffracté (i.e. un vecteur de diffraction g). En pratique, il est très difficile d'obtenir uniquement deux faisceaux : on observe donc fréquemment la diffraction des plans équivalents d'une même famille. Par exemple, sur la Figure 3-4(a) on observe les plans $(00\bar{2})$ et $(00\bar{4})$. Une image en fond clair est obtenue en insérant dans le plan de diffraction un diaphragme qui laisse passer le faisceau transmis mais bloque les faisceaux diffractés. Ainsi ce qui apparaît sombre dans l'image provient principalement d'électrons diffractés sur des plans ayant un espacement interplanare correspondant à $\text{GaP}(00\bar{4})$ et, dans une moindre mesure, à $\text{GaP}(00\bar{2})$. La condition de diffraction $2fIg$ permet d'obtenir les contrastes voulus.

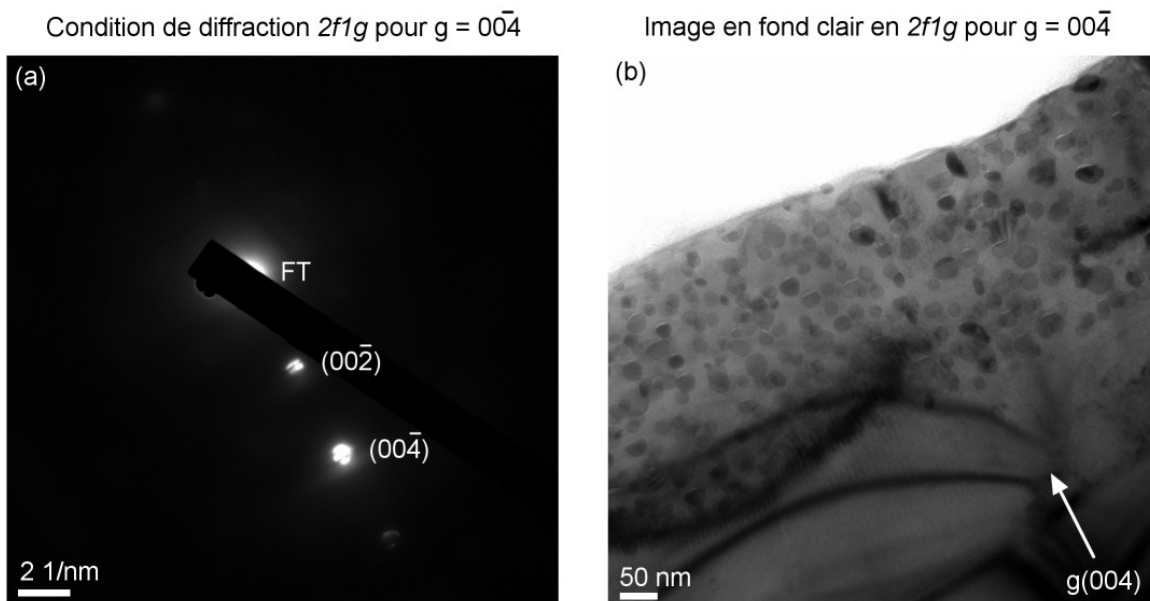


Figure 3-4 Explication de la condition de diffraction $2f1g$ (a) Condition de diffraction $2f1g$ (deux faisceaux, un vecteur de diffraction g) pour le vecteur de diffraction associé au plan de GaP($00\bar{4}$). Le faisceau transmis (FT) est bloqué au moment de la prise de photo, afin de limiter l'intensité sur le détecteur. (b) Image en fond clair pour la condition de diffraction illustrée en (a). Un diaphragme bloque les faisceaux diffractés, mais laisse passer le faisceau transmis.

La microscopie électronique en transmission permet aussi un mode d'imagerie en haute résolution (HR-TEM) où le contraste provient des différences de phase entre les ondes électroniques diffractées. Pour plus d'information sur ce mode d'imagerie et sur l'origine du contraste, nous invitons le lecteur à lire le chapitre 28 du livre de Williams et Carter [112]. En utilisant ce mode, on obtient des images en haute résolution atteignant des grossissements de l'ordre de 1 000 000X et rendant possible l'imagerie de la périodicité atomique. La Figure 3-5 (a) est un exemple d'une image haute résolution prise à l'axe de zone $[110]$ du GaP. L'encadré est un agrandissement de la matrice de GaP révélant une structure périodique de contraste. L'analyse de cette structure permet de retrouver les espacements interplanaires de la région observée. En appliquant la transformée de Fourier sur la région agrandie, on obtient la figure de diffraction selon l'axe de zone $[110]$ du GaP. Dans la présente thèse, les images à haute résolution ont été principalement utilisées pour obtenir de l'information sur l'orientation cristallographique des

agrégats et pour caractériser les facettes entre les agrégats et la matrice. La méthodologie détaillée pour ce genre d'analyse est expliquée à l'annexe 1.

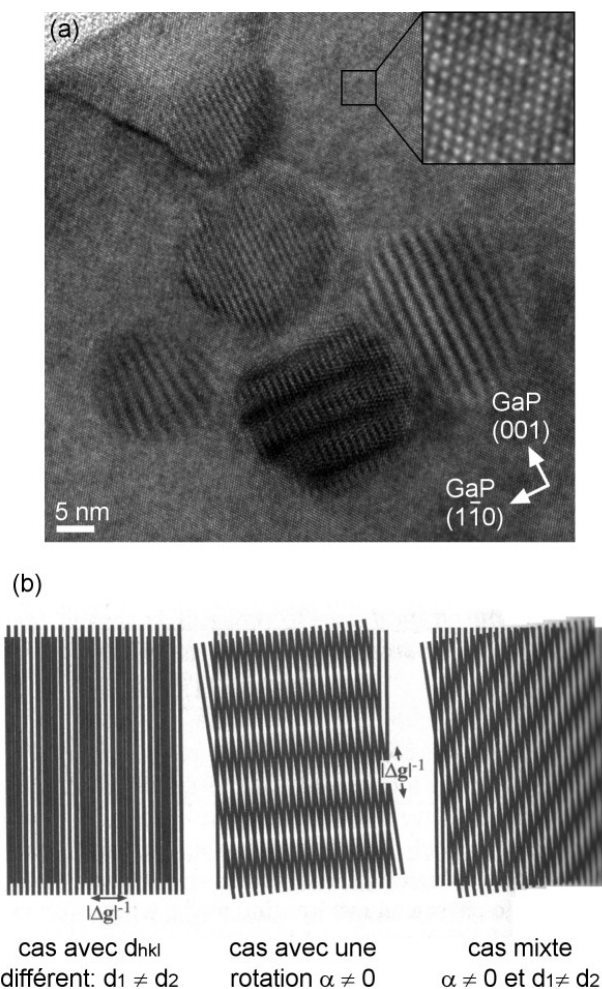


Figure 3-5 Exemple d'image TEM haute résolution et frange de Moiré. (a) Image haute résolution d'un échantillon de GaP:MnP. L'agrandissement dans le coin supérieur droit montre la structure atomique du GaP. Les franges présentes dans les agrégats sont des franges de Moiré. (b) Configuration possible des franges de Moiré. Source : image adaptée de la Réf.[112] (Chapitre 23, p. 393)

La Figure 3-5 (a) montre aussi un autre phénomène d'interférence fréquemment observé sur des images haute résolution. On observe des franges, appelées franges de Moiré, aux endroits où des agrégats sont présents. Ces franges proviennent de la superposition de deux structures

cristallines différentes (ex. : un agrégat de MnP et la matrice de GaP). Dans l'image, chaque cristal va produire une figure de contraste périodique différent, et leur superposition va produire des franges dites de Moiré, tel qu'illustré à la Figure 3-5 (b). Les franges sont le résultat de l'interférence entre deux ensembles de plans cristallins. La figure des franges de Moiré est fonction de l'orientation relative des cristaux. Deux cristaux ayant des espacements interplanaires différents produisent une figure semblable au cas présenté à gauche sur la Figure 3-5 (b). Deux cristaux identiques (i.e ayant un même espacement interplanare) et pivoté l'un pas rapport à l'autre produisent la figure du centre. Pour un cas mixte on observe la figure de droite (ex. : deux cristaux différents et pivoté l'un pas rapport à l'autre). L'observation qualitative des figures d'interférence permet d'obtenir certaines données intéressantes. Par exemple, si deux agrégats présentes une figure d'interférence de moiré identique, cela indique une orientation cristalline semblable. Ainsi, on peut supposer que les deux agrégats dans le haut de la Figure 3-5 sont de même nature et possèdent la même orientation cristallographique. Une explication détaillée des franges de Moiré et de la double diffraction est présentée à l'annexe 2.

3.2.2 L'analyse chimique par la PEELS

Dans la section précédente, nous avons présenté les outils d'analyse de la TEM qui exploitent la diffusion élastique des électrons (i.e. diffraction). Cependant, il est aussi possible d'extraire de l'information d'électrons diffusés inélastiquement. La spectroscopie en parallèle de la perte d'énergie des électrons (PEELS) est un outil d'analyse chimique intégré au microscope qui utilise la diffusion inélastique des électrons. La Figure 3-6 présente le montage expérimental de la PEELS. Lorsque les électrons traversent l'échantillon, ils subissent une décélération causée par la diffusion inélastique. Cette perte d'énergie dépend essentiellement de la nature de l'échantillon et de son épaisseur. Pour permettre l'analyse de cette perte d'énergie, les électrons diffusés sont récoltés par un prisme magnétique qui sépare spatialement les électrons en fonction de leur perte d'énergie cinétique. Les électrons qui ont perdu une certaine quantité d'énergie sont déviés par rapport à ceux qui n'ont subi aucune perte. Le prisme permet également de focaliser en un seul point les électrons ayant perdu la même quantité d'énergie mais ayant des directions différentes. Les électrons ainsi séparés sont convertis en intensité lumineuse, laquelle est détectée par un réseau linéaire de photodiodes. Chaque diode est un canal qui correspond à une valeur de perte d'énergie cinétique des électrons récoltés. Le spectre PEELS est un graphique de l'intensité

détectée en fonction de la perte d'énergie en eV pour une fenêtre d'énergie déterminée au moment de l'acquisition. La présence d'un pic indique qu'une certaine quantité d'électrons a perdu la quantité d'énergie donnée par la position du pic. L'analyse des pics provenant des pertes nulles (*zero-loss peak*) et des pertes faibles (induites par la création de plasmons) permet de déterminer l'épaisseur de la couche sondée si le libre parcours moyen des électrons dans l'échantillon est connu. L'analyse de pertes élevées permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Ces pertes élevées coïncident avec des événements où des électrons incidents ont ionisé un atome de l'échantillon dans ses couches profondes. La perte d'énergie est ainsi dépendante du type d'atome. Dans la présente thèse, l'analyse par PEELS a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des échantillons utilisés en TEM et la composition chimique de la matrice et des agrégats.

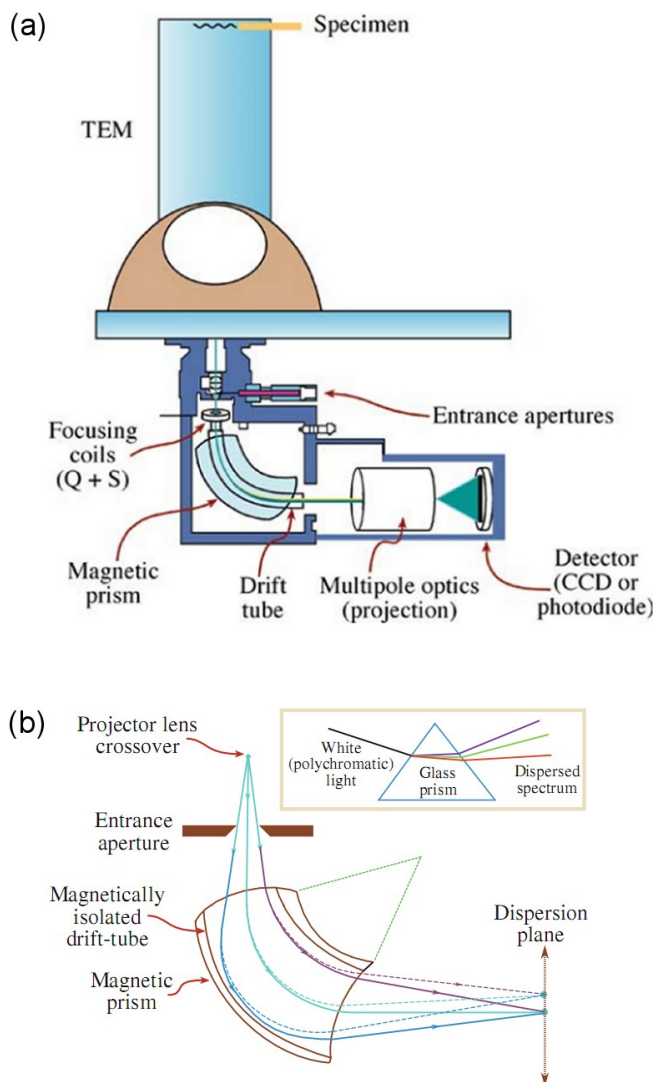


Figure 3-6 Schéma du système de caractérisation PEELS. (a) Montage expérimental du système de spectroscopie en parallèle de la perte d'énergie des électrons (PEELS). (b) Configuration des faisceaux à travers le prisme magnétique montrant la dispersion spatiale des électrons en fonction de leur énergie. Source : Réf. [112] (Chapitre 37, p. 682)

3.2.3 Préparation des échantillons

L'observation avec la TEM requiert que l'échantillon soit très mince (en général inférieur à 250 nm) afin que le faisceau d'électrons puisse être transmis au travers de l'échantillon. La préparation d'échantillons TEM se résume à un long processus d'amincissement. La Figure 3-7 résume cette préparation pour les échantillons observés en section transversale. L'étape 1 consiste

à coller avec une résine d'époxy deux morceaux de l'échantillon à observer, de façon à ce que les surfaces de croissance soient face à face. Ensuite, on colle des morceaux de silicium sur les faces arrière du substrat de GaP, afin de former une structure en « sandwich ». À l'étape 2, on extrait de cette structure un cylindre appelé « carotte » à l'aide d'une perceuse ultrasonique. Cette carotte est ensuite collée avec de la résine d'époxy à l'intérieur de tube de laiton, ce qui permet de solidifier les échantillons et de les manipuler. Le tube de laiton contenant la carotte est coupé en tranches de 500 μm d'épaisseur à l'aide d'une scie à diamant (étape 3), tranches qui sont ensuite amincies par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 100 μm (étape 4). À l'étape 5, on utilise un profilomètre mécanique qui, à l'aide d'une roue métallique placée au-dessus de la tranche, y creuse une dépression dans la tranche qui permet d'obtenir une épaisseur d'environ 10 μm en son centre. Finalement, à la dernière étape (étape 6), on perce un trou au centre de la tranche avec un système d'amincissement ionique de précision qui consiste en un faisceau d'ions d'argon incident à 4° dirigé au centre de la tranche. En périphérie du trou, l'épaisseur est suffisamment faible pour permettre le passage des électrons à travers l'échantillon.

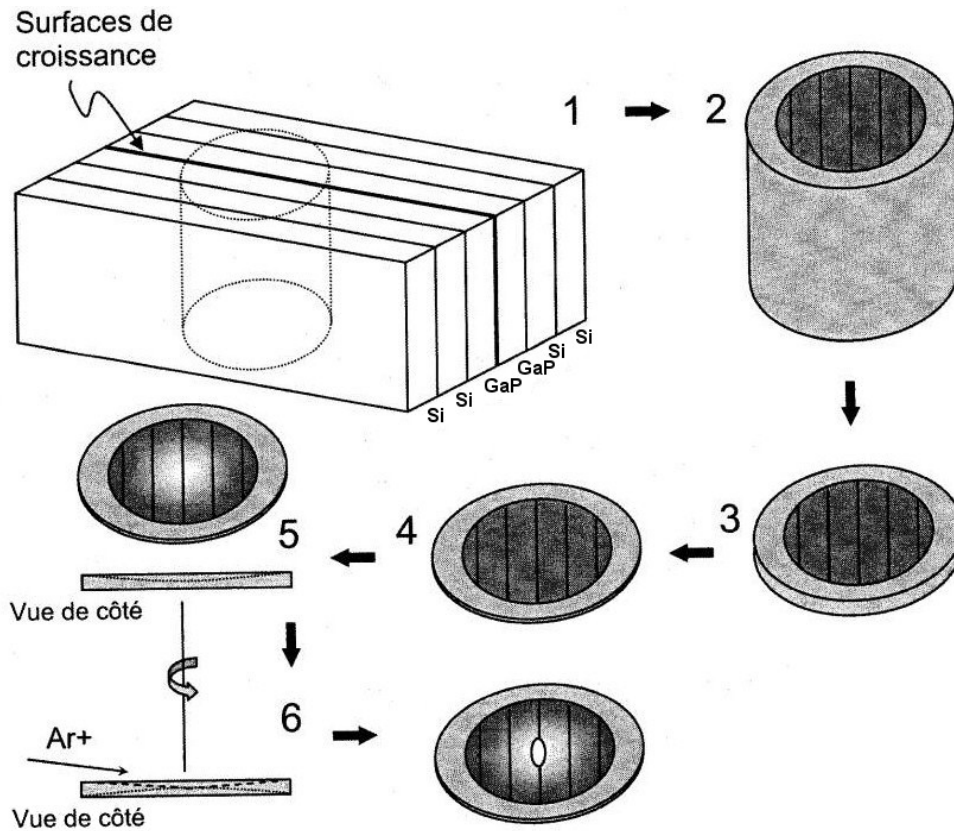


Figure 3-7 Synthèse des étapes de préparation d'un échantillon pour la TEM. Source : image provenant de la thèse de Jean-Nicolas Beaudry [113]

3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale qui permet de caractériser la périodicité d'un système cristallin. Un faisceau de rayons X incident sur un système cristallin produit un cliché de diffraction où la distribution angulaire des points d'intensité dépend de la distance interplanare et de l'orientation spatiale des plans cristallins. C'est à partir de la loi de Bragg que nous relierons les angles de diffraction aux espacements interplanaires du cristal :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} l'espacement interplanare entre les plans d'indices (hkl) et θ l'angle du faisceau diffracté (angle de Bragg).

Dans les prochaines sections, nous allons présenter deux techniques basées sur les principes de la diffraction des rayons X : la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque et la diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD). Mais auparavant, nous rappellerons brièvement la notation utilisée en cristallographie.

3.3.1 Notation cristallographique

La notation (hkl) , indique un plan précis, tandis que la notation $\{hkl\}$ indique une famille de plans. Les entiers h , k , l sont les composantes du vecteur réciproque du plan (hkl) [i.e. le vecteur normal au plan (hkl)]. La notation $[uvw]$ indique une direction précise dans l'espace direct, tandis que la notation $\langle uvw \rangle$ indique une famille de directions. Dans un système cristallographique cubique, les vecteurs définis par $[uvw]$ et (hkl) (pour des entiers identiques) possèdent la même direction. Cependant, pour une structure orthorhombique ou hexagonale, certaines directions $[uvw]$ ne sont pas équivalentes aux vecteurs réciproques (hkl) [ex. : $[110]$ vs (110)].

Une famille de plans $\{hkl\}$ regroupe des plans identiques définis par la symétrie de la structure (i.e. le groupe d'espace). Le GaP possède une structure zincblende et appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. La structure zincblende ne possède pas de centre d'inversion. Cela implique que certains plans ayant les mêmes entiers hkl ne sont pas équivalents. Par exemple, les plans GaP(110) et GaP($\bar{1}\bar{1}0$) n'appartiennent pas à la même famille, parce que l'orientation des liens pendants est différente (pivoté de 90°). De plus, les familles de plans GaP $\{111\}$ -A [(111), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($1\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)] et GaP $\{111\}$ -B [($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($11\bar{1}$), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$)] ne sont pas équivalentes : une des familles présente une surface terminée-Ga, tandis que l'autre présente une surface terminée-P¹⁰. Dans le présent document nous allons utiliser la notation A et B pour différencier les deux familles. L'utilisation de la notation GaP $\{111\}$, sans la mention A ou B, réfère à tous les plans

¹⁰ La différence entre la famille $\{111\}$ -A et $\{111\}$ -B peut aussi être attribuée aux nombre de liens pendants à la surface du plan. En considérant une surface $\{111\}$ terminée-P, la famille A possède un lien pendant, alors que la famille B possède trois liens pendants. Lors d'un dépôt par MOVPE, où la quantité de l'élément V (phosphore) est généralement 10 fois plus élevée que celle de l'élément III (gallium), nous pouvons spéculer que les surfaces $\{111\}$ sont terminée-P. Par contre, il nous est impossible de vérifier cela expérimentalement.

$\{111\}$. Par exemple, $\text{GaP}\{111\}$ réfère aux huit plans mentionnés ci haut, alors que la notation $\text{GaP}\{111\}$ -A réfère seulement aux quatre plans : (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

3.3.2 Cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque

La cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque utilise la diffraction des rayons X afin de caractériser l'ensemble de l'espace réciproque. Cette technique permet d'obtenir une description détaillée de la texture d'un échantillon ainsi qu'une identification sans ambiguïté des composés cristallins présents dans l'échantillon. Étant donné qu'une portion importante des travaux présentés dans la présente thèse repose sur ces mesures (voir chapitre 5) et que la technique est relativement nouvelle, cette section propose une explication détaillée de la technique. D'abord, nous introduirons les notions de base relative à l'espace réciproque. Ensuite, nous présenterons la méthode expérimentale qui permet d'obtenir des cartographies de l'espace réciproque. Finalement, nous présenterons les outils d'analyse utilisés pour extraire l'information contenue dans ces cartographies. Il est important de mentionner que la technique et les outils d'analyse ont été développés par Simon Gaudet dans le cadre de ses travaux de doctorat. Si le lecteur désire en connaître davantage sur la technique, nous lui suggérons fortement de se référer à la thèse de M. Gaudet [40].

3.3.2.1 Réseau et espace réciproque

Lors d'une mesure de diffraction des rayons X d'un solide cristallin, on sonde l'espace réciproque : la diffraction d'une famille de plans donne un point d'intensité dont la position dans l'espace réciproque dépend de l'orientation de la famille de plans cristallins et de l'espacement interplanaire (i.e. vecteur normal au plan). Nous allons nous concentrer ici sur les notions de réseau et d'espace réciproques. À la section suivante, nous verrons comment une mesure de diffraction permet de cartographier cet espace et par conséquent de caractériser la structure cristallographique d'un solide.

Le réseau réciproque est la représentation de la périodicité du réseau cristallin direct, et l'espace réciproque est l'espace qui contient le réseau réciproque. Une famille de plans (hkl) du réseau direct séparée périodiquement par une distance interplanaire, d_{hkl} , correspond à un point dans l'espace réciproque. Ce point est situé à une distance $1/d_{hkl}$ de l'origine, et la direction du vecteur reliant l'origine à ce point correspond à la direction de la normale du plan (hkl) dans le

réseau direct. La Figure 3-8 illustre la correspondance entre le réseau direct et le réseau réciproque pour un cristal parfait et infini. Dans le cas illustré par la figure, l'espace réciproque est constitué d'un réseau de points, c'est-à-dire le réseau réciproque.

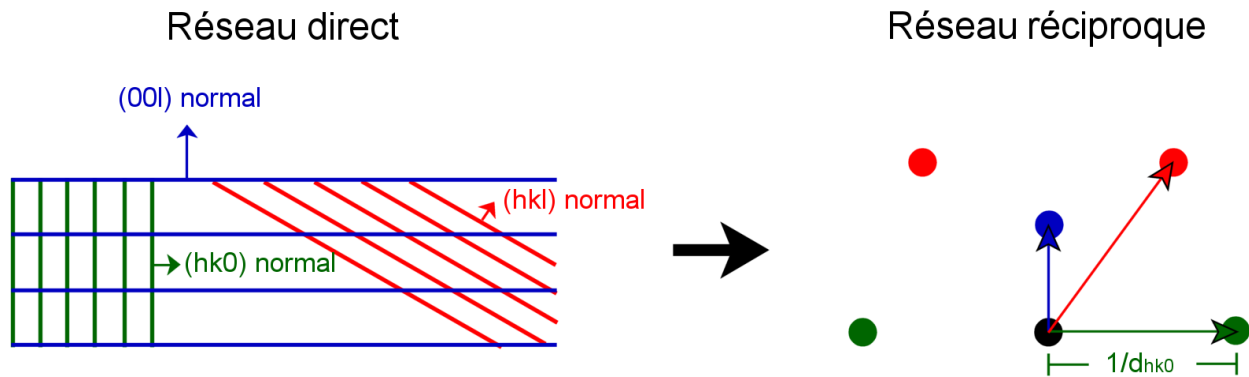


Figure 3-8 Correspondance schématique entre le réseau direct et le réseau réciproque. L'espace réciproque est l'espace qui contient le réseau réciproque.

En trois dimensions, un point quelconque P de l'espace réciproque dans le référentiel de l'échantillon peut être défini par ses coordonnées sphériques, $1/d_{hkl}$, ψ et φ . La Figure 3-9 montre ce système de coordonnées. L'angle ψ est défini comme l'angle entre la normale de la surface et le vecteur donnant la position du point P. L'angle φ est défini comme l'angle de rotation autour de la normale de la surface. La coordonnée $1/d_{hkl}$ correspond à la distance entre le point P de l'espace réciproque et l'origine située au centre de l'hémisphère. Si le point P est un point du réseau réciproque (une famille de plan $\{hkl\}$), le vecteur reliant l'origine et le point P est un vecteur du réseau réciproque et s'écrit \vec{N}_{hkl}^* .

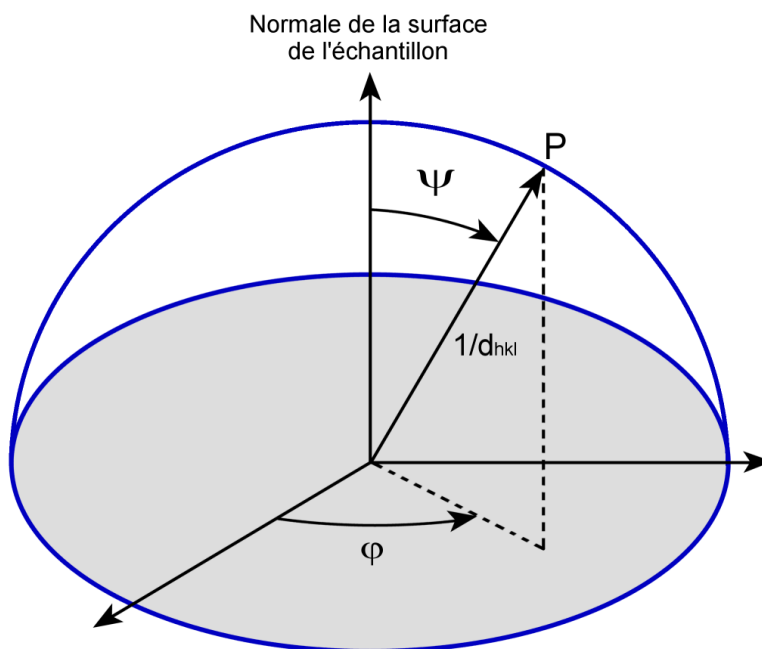
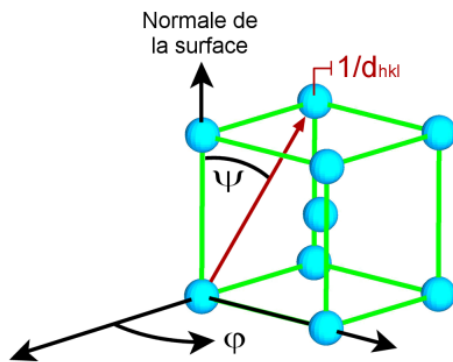


Figure 3-9 Système de coordonnées de l'espace réciproque dans le référentiel de l'échantillon.

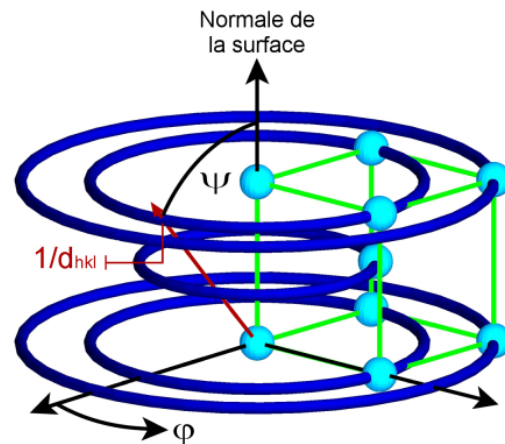
Pour un cristal tridimensionnel parfait et infini, on retrouvera le réseau de points ponctuels distribués dans un espace en trois dimensions. La position d'un point va dépendre de l'espacement interplanaire de la famille de plans en question et de la direction normale du plan. En réalité, aucun cristal n'est parfait et surtout aucun n'est infini! Toute perte de périodicité du cristal va se traduire par un réseau réciproque s'éloignant du modèle parfait de points ponctuels. Cette perte de périodicité peut provenir de défauts cristallins (ex. : la surface, la grosseur des grains, les dislocations, les défauts d'empilement, etc.) ou de la présence de grains ayant des orientations différentes, c'est-à-dire de la texture (ex. : matériaux polycristallins). L'espace réciproque de l'échantillon correspond à la superposition du réseau réciproque de chaque grain et défaut. La Figure 3-10 illustre l'espace réciproque pour différents types de texture (épitaxiale, de fibre et aléatoire). La maille individuelle représente le réseau réciproque d'un grain en particulier, et la flèche rouge est le vecteur du réseau réciproque d'une famille de plans de type $\{hkl\}$. Dans une texture épitaxiale, l'espace réciproque de l'échantillon correspond au réseau réciproque d'un grain individuel puisque tous les grains ont la même orientation. Pour une texture de fibre, les grains partagent une seule orientation commune : une même famille de plans est parallèle à la surface de l'échantillon. Dans ce cas, les grains possèdent un degré de liberté de rotation autour

de la normale à la surface. L'espace réciproque est alors constitué d'anneaux, puisque les positions qui correspondent à une rotation autour de la normale à la surface sont équiprobables. La superposition de tous ces grains crée un ensemble d'anneaux. En effet, on remarque que le vecteur $1/d_{hkl}$ associé à chaque grain suit la trajectoire d'un anneau. Dans le cas d'une texture aléatoire (ex. : une poudre), les grains n'ont aucune orientation préférentielle. L'espace réciproque est représenté par un ensemble de sphères concentriques ayant des rayons de longueur $1/d_{hkl}$. Par exemple, sur la Figure 3-10, le deuxième hémisphère correspond à la famille de plans $\{hkl\}$ associée au vecteur en rouge. Comme les grains sont orientés aléatoirement dans l'espace réel, le vecteur du réseau réciproque est équivalent pour tous les angles ψ et φ .

Texture épitaxiale



Texture de fibre



Texture aléatoire

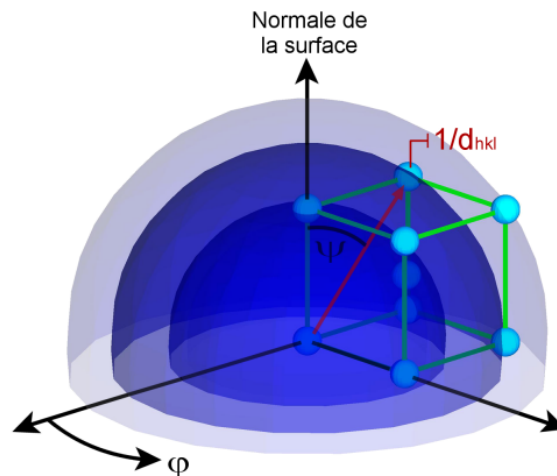


Figure 3-10 Représentation schématique de l'espace réciproque pour des textures épitaxiales, de fibre et aléatoire. La maille représente le réseau réciproque d'un grain. Le vecteur rouge représente un vecteur du réseau réciproque pour une famille de plans de type $\{hkl\}$. Source : image adaptée de la thèse de Simon Gaudet [40]).

3.3.2.2 Mesurer et cartographier l'espace réciproque

La Figure 3-11 illustre le lien entre la mesure de diffraction et l'espace réciproque dans le cas d'un solide cristallin (ou de grain). Le réseau de points illustré correspond au réseau réciproque du cristal ou du grain sondé. On considère un faisceau incident (S_0) sur l'échantillon avec un angle ω , un faisceau diffracté (S_1) à un angle θ de la surface (2θ selon le vecteur incident) et le vecteur de diffraction défini par $S = S_1 - S_0$. À partir des conditions de Laue (formulation vectorielle de la loi de Bragg) il est possible de démontrer que, lorsqu'il y a diffraction, le vecteur de diffraction S est égal au vecteur du réseau réciproque \vec{N}_{hkl}^* . Par exemple, on voit sur la figure que le vecteur diffracté S_1 (en rouge) correspond à un vecteur du réseau réciproque, puisque le vecteur coïncide avec un point du réseau. Dans ce cas, il y a diffraction du faisceau incident, et un détecteur placé à $2\theta_1$ va mesurer l'intensité du faisceau diffracté rouge.

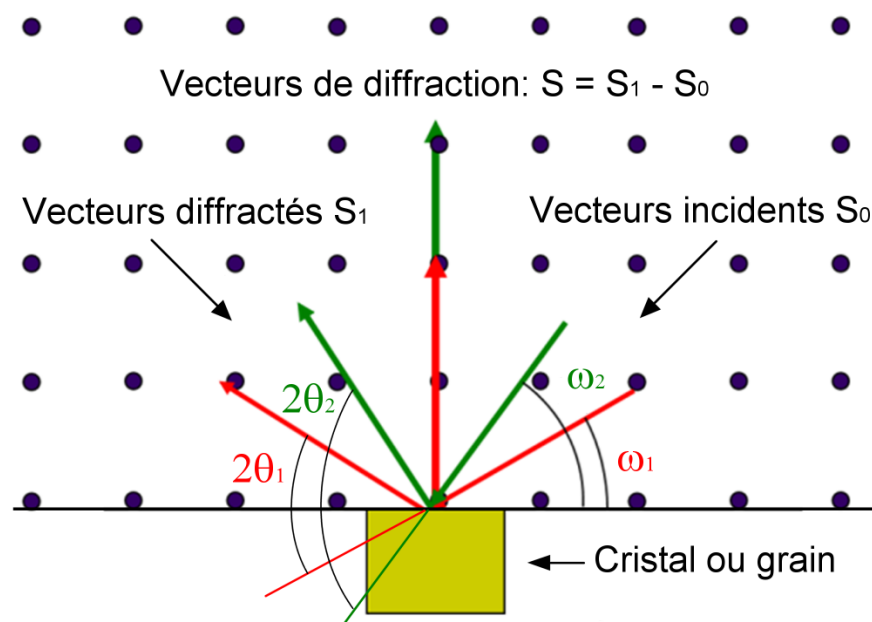


Figure 3-11 Illustration du processus de diffraction. Les points foncés correspondent au réseau réciproque du cristal ou du grain sondé. Dans la configuration ω - 2θ , le vecteur d'onde incident S_0 arrive sur l'échantillon à un angle $\omega = \theta$. Le vecteur d'onde S_1 est diffracté à un angle 2θ . Le vecteur de diffraction est défini $S = S_1 - S_0$. Source : image adaptée de la Réf.[40]

La configuration de mesure la plus commune correspond à un scan ω - 2θ en géométrie Bragg-Brentano. Cette géométrie répond à la condition suivante : $\omega = 2\theta/2 = \theta_B$ où θ_B est l'angle de diffraction de Bragg. Cela signifie que l'échantillon pivote selon ω et que le détecteur se déplace afin d'être positionné en 2θ (selon la condition $\omega=2\theta/2$). C'est ce qui est illustré à la Figure 3-11 avec les vecteurs incidents en rouge et en vert. Dans cette géométrie, le vecteur de diffraction S ne change pas de direction mais de grandeur le long de la ligne verticale définie par la normale de l'échantillon. Par conséquent, l'espace réciproque n'est sondé que sur une mince ligne verticale. Pour des matériaux polycristallins, multiphasés ou fortement texturés, la section de l'espace réciproque sondé n'est pas suffisante pour obtenir une caractérisation détaillée de la structure cristallographique. Par exemple, on peut imaginer pour un matériau multiphasé que certains grains soient orientés de telle sorte qu'aucun de leurs plans cristallographiques ne satisfasse la condition de diffraction imposée par la géométrie Bragg-Brentano. Il faut donc obtenir une cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque, ce qui permet de mesurer la diffraction provenant de toutes les orientations.

Pour obtenir une cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque, il faut procéder à une mesure de diffraction des rayons X permettant un déplacement du diffractomètre en fonction des angles ψ et ϕ pour un θ donné, tel qu'illustré à la Figure 3-12 (a). La cartographie s'obtient en mesurant l'intensité de diffraction en fonction des coordonnées $1/d_{hkl}$, ψ et ϕ . En pratique, l'échantillon est monté sur un goniomètre à quatre cercles tel qu'illustré à la Figure 3-12 (b), où les angles de rotation sont définis ω , 2θ , χ et ϕ . Une mesure en fonction de ω - 2θ va permettre le balayage en fonction de $1/d_{hkl}$, puisque la loi de Bragg relie l'angle θ et l'espacement interplanaire d_{hkl} . Une mesure prise en fonction des angles χ et ϕ correspond respectivement à un balayage des angles ψ et ϕ ¹¹. La Figure 3-12 (c) illustre le montage utilisé pour obtenir une cartographie avec une source synchrotron. Un faisceau de rayons X provenant d'une source synchrotron est dirigé

¹¹ Nous faisons une distinction entre les angles du goniomètre (χ et ϕ), référentiel du laboratoire, et les angles du référentiel de l'échantillon, soit ψ et ϕ . Cette distinction devient importante lorsqu'on utilise un détecteur linéaire ou un détecteur plan. Des considérations géométriques inhérentes à la mesure nécessitent de faire une correction entre les angles du goniomètre et ceux définis dans le référentiel de l'échantillon. Les détails et explications de cette correction sont donnés à la Ref.[40].

sur un échantillon placé sur un goniomètre à quatre cercles. Le signal de diffraction est ensuite mesuré par un détecteur. La Figure 3-12 (d) illustre les différents types de détecteurs possibles et résume le type de balayage requis pour obtenir la cartographie tridimensionnelle. Dans une mesure conventionnelle, on utilise un détecteur point. On fixe les angles d'incidence et de diffraction pour qu'ils soient égaux ($\omega = \theta_B$), sélectionnant ainsi un certain espacement interplanaire d_{hkl} . En déplaçant le goniomètre pour tous les angles χ (de 0° à 90°) et ϕ (de 0° à 360°), on obtient une cartographie angulaire de l'orientation de la famille de plans $\{hkl\}$. Avec un détecteur point, les angles χ et ϕ correspondent directement aux angles ψ et φ . Pour obtenir une cartographie tridimensionnelle, il faut répéter l'opération pour une plage d'angles $\omega - 2\theta$ et ainsi balayer d'autres familles de plans ($1/d_{hkl}$). Cependant, dans la pratique une mesure de ce genre est extrêmement longue à réaliser (plusieurs jours), surtout si on souhaite obtenir de grandes résolutions angulaires et interplanaires. Une des solutions est l'utilisation d'un détecteur linéaire ou plan, qui permettent de raccourcir les temps de mesure à quelques heures (l'utilisation de ces détecteurs a généralement pour effet de réduire la résolution angulaire). Avec un détecteur linéaire, on obtient une cartographie de l'espace réciproque par un balayage en χ et en ϕ seulement, puisque le détecteur couvre une certaine plage en 2θ (i.e. $1/d_{hkl}$). Dans le cas d'un détecteur plan, un balayage en ϕ est suffisant, car le détecteur couvre la plage en 2θ et en χ . En pratique, on fait la mesure pour une plage de d_{hkl} comprise entre 5 Å et 1,5 Å (avec des résolutions allant de 0,005 à 0,001 Å), une plage comprise entre 0 et 85° pour χ (avec un pas de 1°) et une plage entre 0 et 200° pour ϕ (avec un pas de 1°). Dans le cas de mesures obtenues par des détecteurs linéaire ou plan, il faut appliquer une correction aux angles χ et ϕ pour obtenir les angles ψ et φ [40]. Après la mesure, les intensités diffractées recueillies par le détecteur en fonction de 2θ , de χ et de ϕ sont converties en fonction de $1/d_{hkl}$, de ψ et de φ .

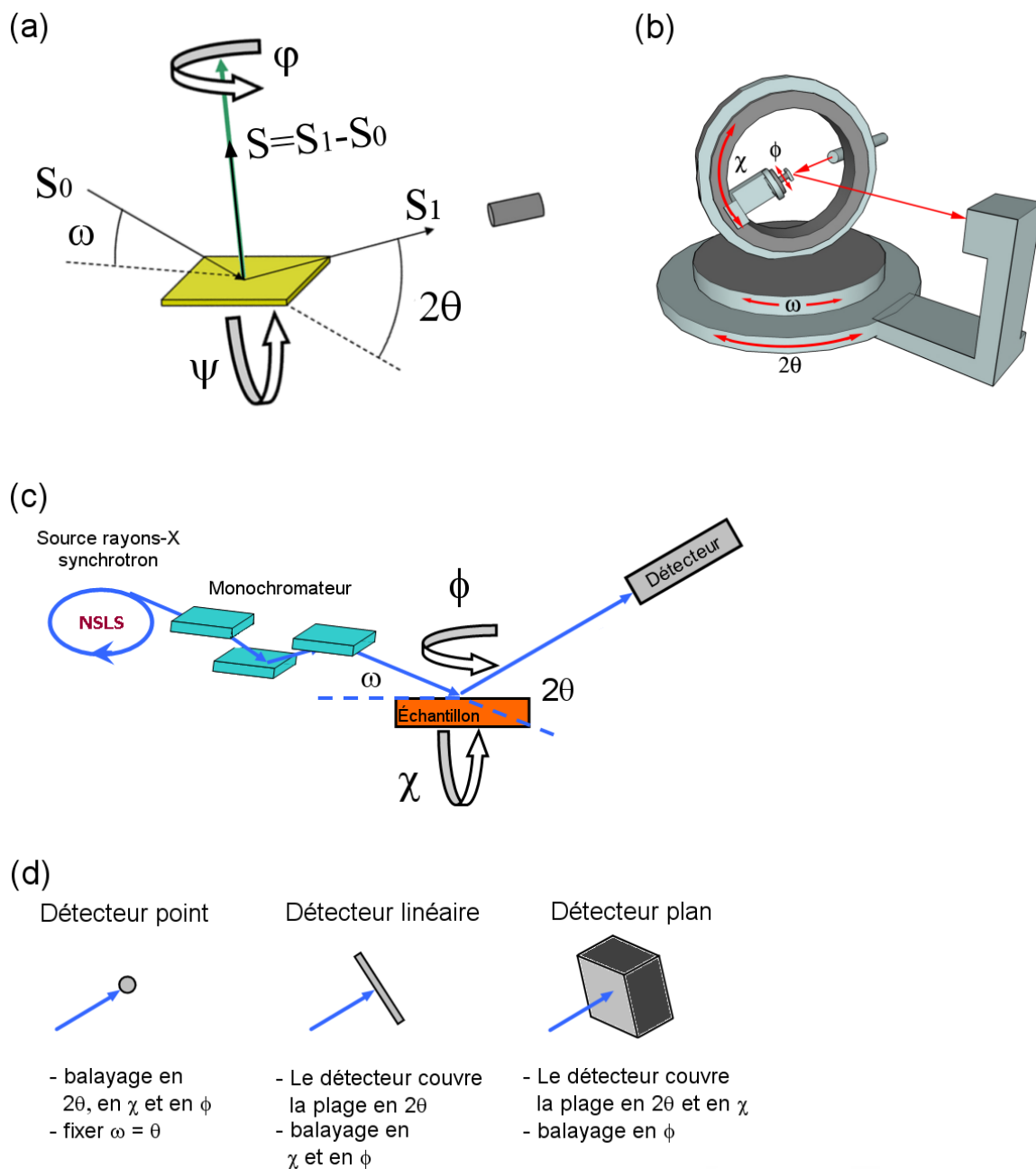


Figure 3-12 Montage expérimental pour l'acquisition d'une cartographie tridimensionnelle du réseau réciproque. (a) Définition des angles dans le référentiel de l'échantillon (b) Illustration du porte-échantillon à géométrie à quatre cercles et définition des angles dans le référentiel du laboratoire. (c) Montage expérimental pour l'acquisition de la cartographie de l'espace réciproque avec une source synchrotron. (d) Type de balayage selon le détecteur utilisé. Source : images (a) et (b) adaptées de la Réf.[40]

Le résultat d'une telle mesure correspond donc à un certain volume de l'espace réciproque compris dans les limites des valeurs définies par les paramètres expérimentaux 2θ , χ et ϕ (ce qui correspond dans l'espace réciproque à $1/d_{hkl}$, à ψ et à ϕ). La région délimitée en jaune à la Figure 3-13 illustre ce volume pour une mesure typique ($0 \leq \chi \leq 85^\circ$ et $0 \leq \phi \leq 200^\circ$). La résolution des éléments constitutifs de ce volume est définie par la résolution du détecteur en fonction de 2θ (i.e. d_{hkl}), par les pas utilisés pour les angles ϕ et χ (dans le cas du détecteur plan, la résolution en χ est définie par les caractéristiques du détecteur) et aussi par $\Delta\lambda/\lambda$ ($\Delta E/E = 0,4\%$ sur NSLS X20A (détecteur linéaire) et $\Delta E/E \sim 0,02\%$ sur NSLS X6B (détecteur plan). Voir Réf. [40])

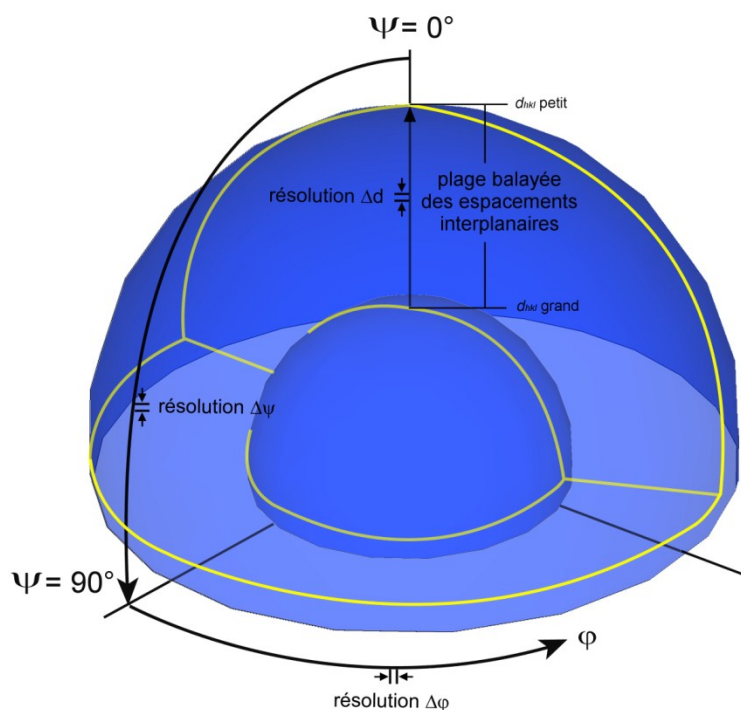


Figure 3-13 Visualisation d'une mesure de la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque. L'hémisphère en bleu correspond à l'espace réciproque en 3D. La région délimitée en jaune correspond au volume de l'espace réciproque sondé lors de la mesure de diffraction des rayons X.

Ce volume peut être représenté par un ensemble d'hémisphères (ou quarts de sphère) concentriques (i.e. une structure en oignon) où chaque hémisphère correspond à la distribution

angulaire d'un élément $\Delta(1/d_{hkl})$. Un hémisphère isolé et projeté dans un plan est appelé figure de pôles. La Figure 3-14 illustre ce concept. On y montre une figure de pôles obtenue pour un échantillon hétérogène de GaP:MnP et pour un espacement interplanaire centré à $d_{hkl} = 2,63 \text{ \AA}$ [ceci correspond au plan (020) du MnP]. La figure de pôles est tracée sur une échelle logarithmique où l'intensité (contour d'intensité constante) est indiquée par la couleur et augmente du bleu au rouge. Les signaux observés correspondent à différentes orientations angulaires des plans (020) du MnP par rapport à la normale à la surface de l'échantillon ($\psi = 0$). Notons que l'axe radial sur la figure de pôles projetée est linéairement proportionnel à l'angle ψ . La figure de pôles représente donc l'intensité diffractée d'une famille de plans cristallographiques, ici $\text{MnP}\{020\}$, en fonction des angles ψ et φ . En cristallographie une famille de plans est aussi appelée pôles, d'où l'appellation figure de pôles.

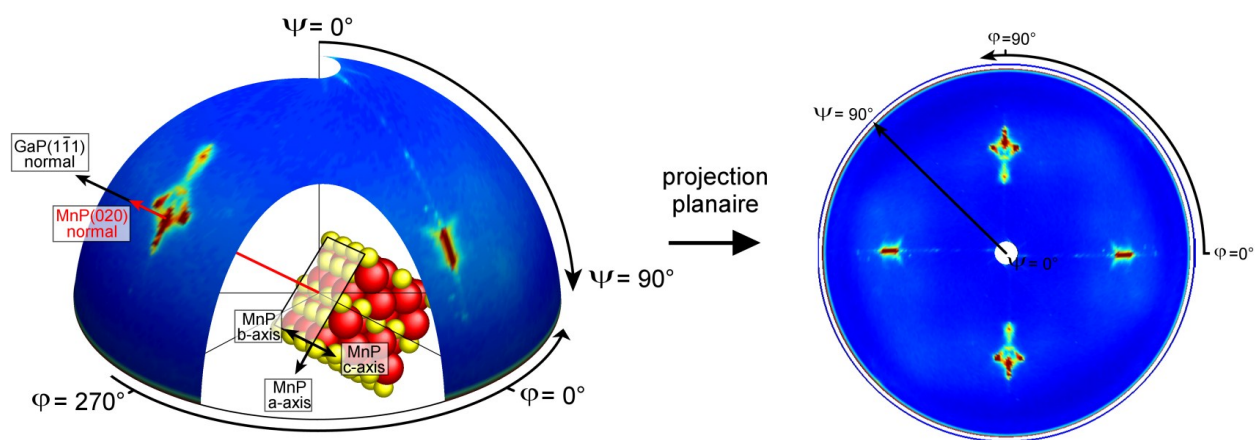


Figure 3-14 Schéma illustrant le concept de la figure de pôles. La figure de pôles est la projection en deux dimensions d'une coupe de l'espace réciproque pour un d_{hkl} donné, généralement déterminé à l'analyse de la cartographie.

La figure de pôles est un outil qui permet de visualiser la distribution angulaire des différents plans cristallographiques des composés présents dans la couche. En général, la matrice est épitaxiale et cohérente avec le substrat et sa texture est relativement simple. La Figure 3-15 présente la position angulaire, pour une structure idéale, des principaux pôles du substrat de GaP orientés (001), (011) et (111). En comparant la position des points d'intensité des grains avec

ceux du substrat, nous pouvons établir les relations d'orientation cristallographique entre les grains et la matrice. Par exemple, à la Figure 3-14, on observe (en comparant avec la Figure 3-15 GaP(001)) que certains grains de MnP sont orientés de telle sorte que la normale du plan MnP(020) est parallèle à la normale du plan GaP($1\bar{1}1$). En appliquant cette façon de faire systématiquement à tous les signaux, nous obtenons une caractérisation complète de la texture. Une grande partie du chapitre 5 sera consacrée à ce type d'analyse sur les échantillons de GaP:MnP.

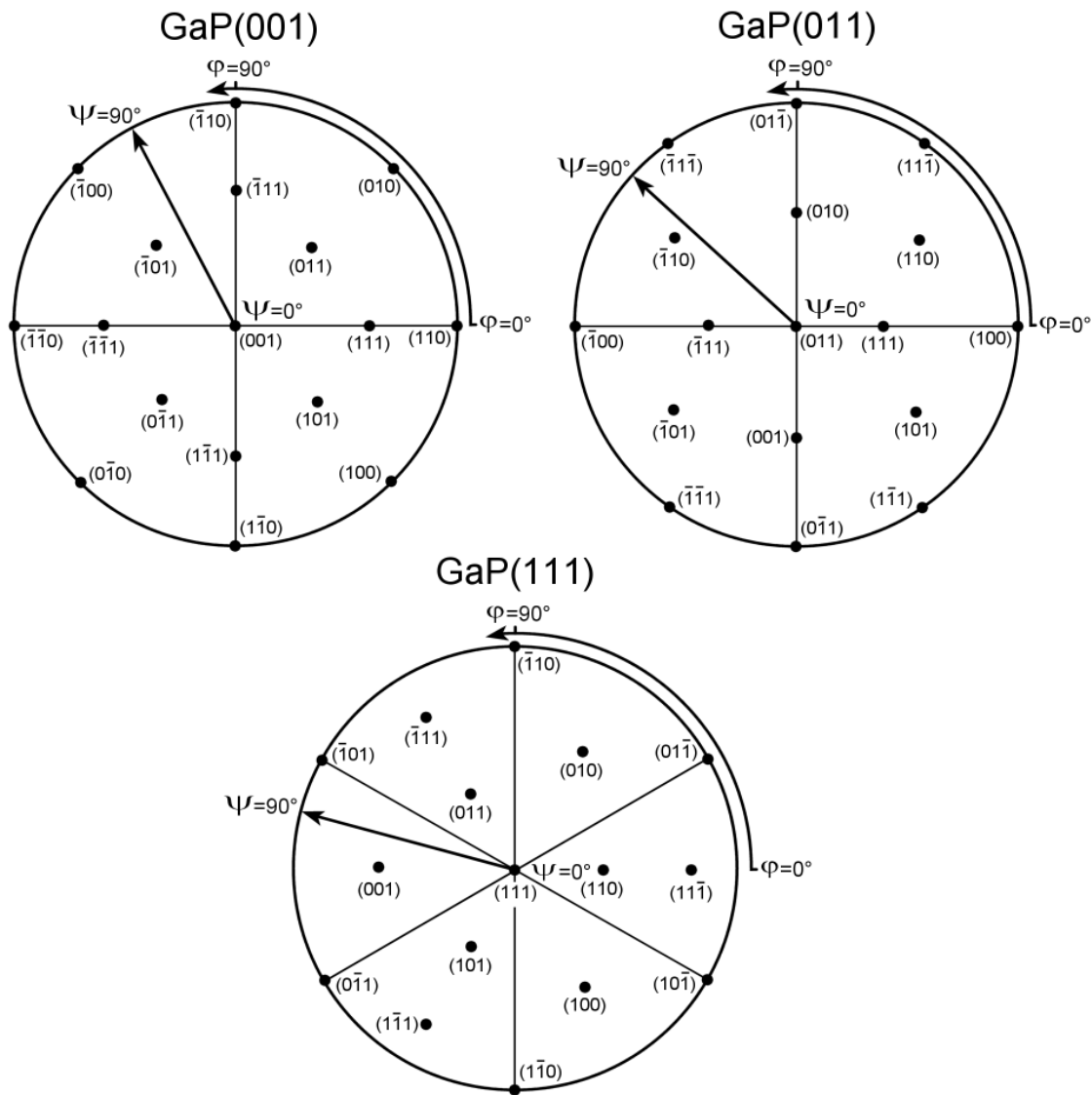


Figure 3-15 Position angulaire des pôles d'indice faible de substrats de GaP (structure idéale) orientés (001), (011) et (111).

La figure de pôles représente une petite section de l'ensemble de l'espace réciproque. Il est souvent très utile de visualiser l'ensemble des mesures de la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque. La meilleure façon de faire est de placer une à la suite de l'autre l'ensemble des figures de pôles afin d'obtenir une séquence vidéo. La Figure 3-16 illustre ce mode de visualisation. La séquence vidéo va d'espacements interplanaires d_{hkl} élevés à des espacements interplanaires faibles, parcourant ainsi des familles de plans d'indices faibles à élevés. Des vidéos pour des échantillons de GaP:MnP sont accessibles sur le site Web <http://code.google.com/p/xrd-texture/downloads/list> (voir fichier Video pole figure - GaP-MnP samples.zip).

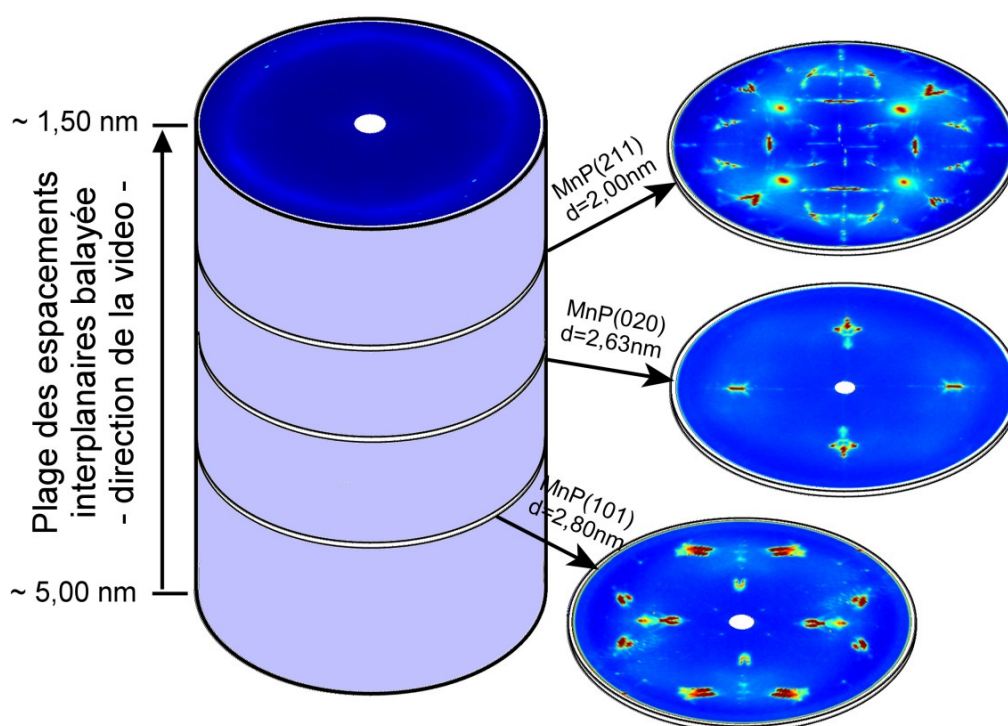


Figure 3-16 Schéma illustrant la visualisation de l'espace réciproque 3D à partir des figures de pôles. Chaque image de la vidéo correspond à une figure de pôles. À titre d'exemple, trois figures de pôles correspondant aux plans $\{101\}$, $\{020\}$ et $\{211\}$ du MnP sont illustrées.

3.3.2.3 Traiter l'information du réseau réciproque

Une fois la cartographie de l'espace réciproque terminée, il faut être en mesure d'en extraire les données pertinentes. Pour ce faire, des outils d'analyse informatiques ont été mis au

point qui permettent de traiter les mesures. Le logiciel RESPAD et l'outil de visualisation FEP3D, développés par Simon Gaudet lors de ses travaux de doctorat, permettent de traiter, d'analyser et de visualiser les mesures de cartographie de l'espace réciproque. Le logiciel est offert gratuitement sous une licence GNU (General Public License v3) à l'adresse suivante : <http://code.google.com/p/xrd-texture>. On trouve également des explications détaillées sur le fonctionnement et les possibilités offertes par le logiciel à la Réf.[40].

Le logiciel permet d'abord de convertir les données brutes d'intensité en fonction des variables de la mesure contrôlées expérimentalement (2θ , χ et ϕ) dans le système de coordonnées de l'espace réciproque ($1/d_{hkl}$, ψ et ϕ). Ensuite, il est possible de naviguer dans l'espace réciproque grâce à différentes coupes et à différents balayages de l'espace, tel qu'illustré à la Figure 3-17. Par exemple, une coupe de l'espace réciproque pour un d_{hkl} fixe mais pour toutes valeurs ψ et ϕ donne une figure de pôles [(b) sur la Figure 3-17]. Une coupe pour un ϕ fixe mais pour toutes valeurs de d_{hkl} et de ψ donne une coupe transversale de l'espace réciproque [(a) sur la Figure 3-17]. Finalement, un balayage en d_{hkl} pour une région délimitée en ψ et en ϕ donne une courbe de l'intensité en fonction du d_{hkl} [(c) sur la Figure 3-17]. L'intensité que l'on représente en fonction de d_{hkl} est la somme des intensités présentes sur la surface définie par la plage de valeur de ψ et de ϕ .

À l'aide de ces outils d'analyse, nous avons identifié les différentes phases cristallines des agrégats (i.e. la nature des agrégats) et déterminé la texture des agrégats d'une composition donnée (orientation cristallographique et quantité relative d'agrégats pour chaque orientation). Cette technique a aussi permis de caractériser certains défauts de la matrice de GaP. Les résultats et le détail de chacune de ces analyses sont présentés au chapitre 5.

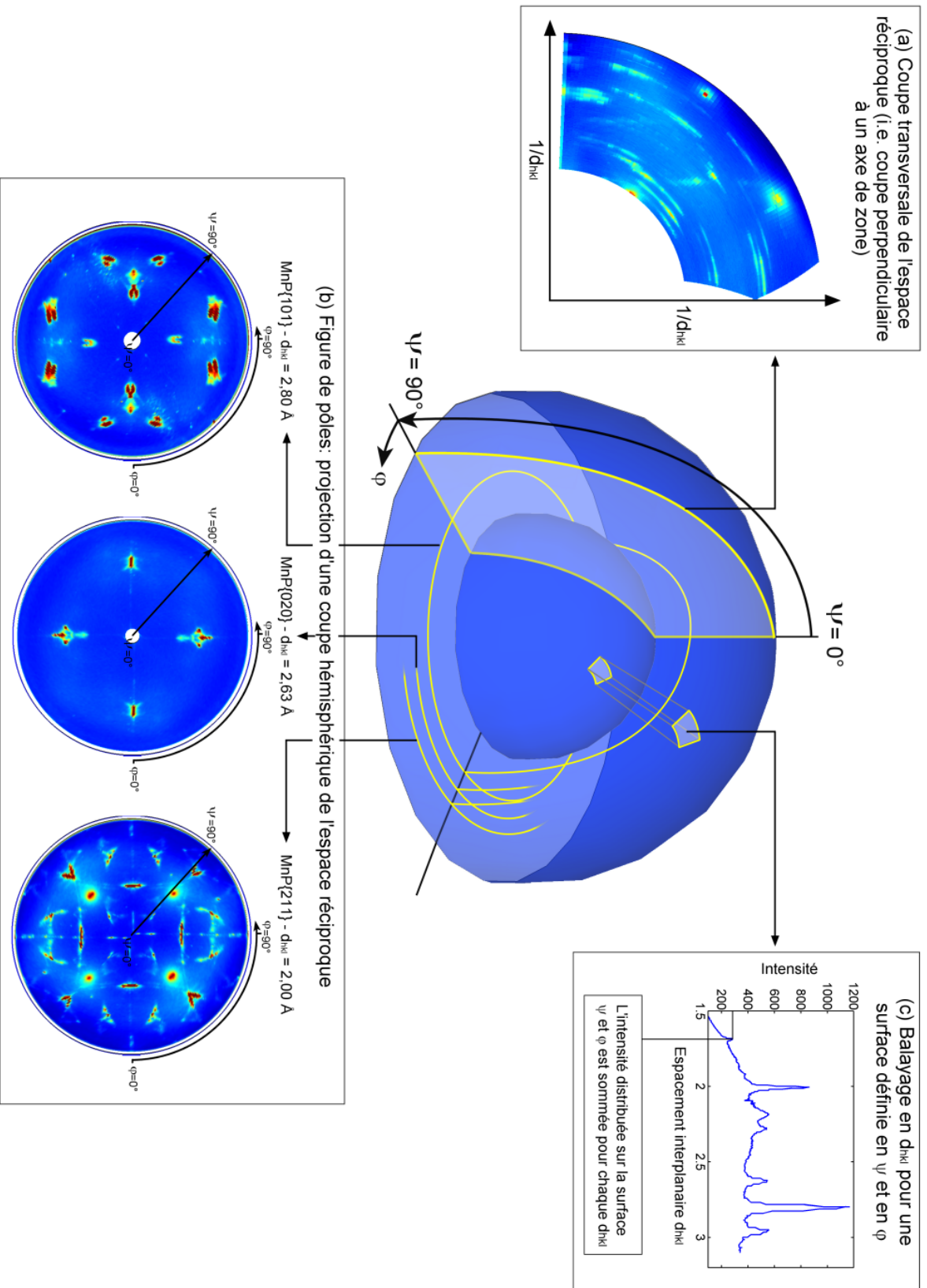


Figure 3-17 Illustration des outils d'analyses permettant de naviguer dans l'espace réciproque d'une couche hétérogène de GaP :MnP. (a) Une coupe transversale de l'espace réciproque ($0 < \psi < 90^\circ$ et $\Delta\varphi$ déterminé lors de l'analyse). (b) Une coupe pour un d_{hkl} fixe donne une figure de pôles. Ici on montre trois coupes, donc trois figures de pôles. (c) Un balayage sur une surface définie en ψ et en φ (déterminée lors de l'analyse) donne un graphique de l'intensité (sommée sur la surface) en fonction du d_{hkl} .

3.3.3 Diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD)

La diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD) est une technique largement utilisée pour caractériser des couches minces épitaxiales. La présence de monochromateurs à la sortie de la source rayons de X permet d'obtenir un faisceau ayant une faible largeur spectrale relative de l'ordre de $\Delta\lambda/\lambda \approx 7 \times 10^{-5}$ et une faible divergence angulaire inférieure à 12 arcsec. Cela fournit une résolution angulaire très élevée qui permet de mesurer des différences d'espacement interplanaire très fines. Il est donc possible de mesurer de petites différences de paramètre de maille (déformation) entre la couche épitaxiale et le substrat.

L'utilisation de la diffraction des rayons X à haute résolution sur des couches hétérogènes permet de mesurer la déformation de la matrice de GaP induite par la présence des nanoagrégats, par rapport au substrat de GaP. La mesure consiste à un balayage ω - 2θ effectué sur une petite plage d'angles située à proximité d'un pic de diffraction du substrat. Pour une structure de type couche/substrat, la mesure présente deux pics de diffraction, l'un associé au substrat et l'autre à la couche épitaxiale. À partir de la loi de Bragg nous déterminons les espacements interplanaires d_{hkl} de la couche et du substrat. Ajoutons que cette technique permet, en principe, de caractériser la structure et la texture des nanoagrégats. Par contre, la faible intensité du faisceau monochromatique et l'absence a priori de l'orientation des agrégats par rapport à la matrice rendent la tâche beaucoup plus difficile.

Cette technique permet aussi d'obtenir l'épaisseur de la couche épitaxiale. Pour des interfaces parallèles et uniformes, on observe des franges nommées « oscillations de Pendellösung » très rapprochées en bordure du pic de la couche épitaxiale¹². Les franges indiquent qu'il y a cohérence optique sur toute l'épaisseur de la couche sur des dimensions latérales de la longueur de cohérence du faisceau incident. Ces oscillations peuvent être interprétées comme de la diffraction de Fraunhofer d'une fente, pour laquelle la largeur de la fente correspond à l'épaisseur de la couche épitaxiale. De la même façon que la position des maxima d'intensités est fonction de la largeur de la fente dans la diffraction de Fraunhofer, l'espacement angulaire des franges est fonction de l'épaisseur de la couche. À partir de la forme différentielle de la loi de Bragg il est possible d'obtenir une relation simplifiée qui relie en bonne approximation l'épaisseur t d'une couche et l'espacement angulaire entre les franges $\Delta\omega$:

$$t = \frac{\lambda \sin(\theta + \phi)}{\Delta\omega \sin 2\theta}$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de Bragg pour la réflexion utilisée et ϕ l'angle entre la normale du plan de diffraction et de la surface de l'échantillon. Avec l'interprétation de la diffraction de Fraunhofer, on peut expliquer pourquoi les franges de Pendellösung sont très sensibles à la qualité des interfaces. En effet, une couche ayant des interfaces non parallèles et non uniformes est analogue à une fente dont la largeur varie. On imagine aisément que dans ce cas, quand les variations deviennent plus larges, l'interférence constructive et les maxima d'intensités secondaires ont tendance à disparaître.

3.4 Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford

La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une technique utilisant la collision d'ions très énergétiques (de l'ordre du MeV) avec la matière de l'échantillon analysé. Cette technique mesure la quantité et la distribution en énergie d'ions rétrodiffusés sur les atomes présents près de la surface d'un l'échantillon. L'énergie des ions rétrodiffusés dépend de la masse des atomes présents dans les matériaux et de l'épaisseur de la couche sondée. La technique

¹² Pour un traitement analytique de la position des franges de Pendellösung, il faut se référer à la théorie dynamique de la diffraction [144–146].

permet de déterminer la nature des atomes et la distribution des éléments en fonction de la profondeur sous la surface. Un spectre RBS correspond à l'intensité de détection en fonction de l'énergie des ions rétrodiffusés. Le spectre RBS va dépendre principalement de la concentration et la masse des éléments chimiques présents dans la couche et de leur distribution en épaisseur. Les seuils de détection en énergie vont dépendre des éléments présents, tandis que la distribution en épaisseur va modifier la largeur des pics. La Figure 3-18 présente trois spectres RBS pour des cas simples (E_s indique l'énergie de détection). Pour une couche très mince constituée d'un seul élément chimique, le spectre RBS correspond à un pic étroit centré sur E_s . La position du pic E_s est déterminée par le produit de l'énergie du faisceau incident E_0 et du facteur cinématique K de l'élément chimique : $E_s = K * E_0$. Le second spectre correspond à une couche plus épaisse (un seul élément). On remarque que le pic observé s'élargit. Les ions qui traversent la couche perdent une partie de leur énergie à cause des interactions avec les électrons et les noyaux. Les ions rétrodiffusés en profondeur ont une énergie moindre que ceux diffusés en surface, qui ont l'énergie initiale E_0 . De plus, les ions perdent une partie de leur énergie après la rétrodiffusion lorsqu'ils retraversent le milieu. Ces deux effets contribuent à l'élargissement du pic. Finalement, nous illustrons le cas d'un substrat composé d'un seul élément. Nous observons une courbe plutôt qu'un pic élargi. La très grande épaisseur du substrat fait en sorte qu'il y a une distribution énergétique des ions rétrodiffusés sur toute la plage disponible.

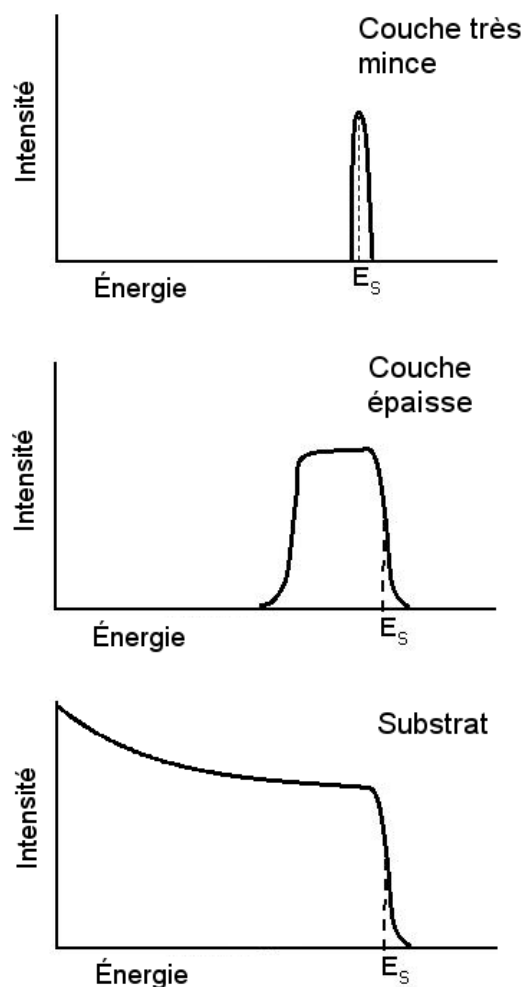


Figure 3-18 Exemples de spectres RBS pour des systèmes composés d'un seul élément chimique. De haut en bas : cas d'une couche très mince, d'une couche épaisse et d'un substrat.

Dans la présente thèse, nous avons utilisé le RBS pour déterminer la concentration des atomes de Mn dans les couches de GaP:MnP et pour confirmer l'épaisseur des couches (voir résultats et incertitudes à la section 4.1.3). Les analyses RBS ont été effectuées dans les laboratoires de l'Université de Montréal sur un accélérateur linéaire Tandatron de 1,7 MV. Les échantillons sont placés sur un goniomètre à trois axes et sont bombardés par un faisceau d'ions He^+ d'une énergie de 2 MeV. L'échantillon est positionné de façon à éviter les effets de canalisation des ions à travers les directions cristallines. De plus, une différence de potentiel de 300 V est appliquée sur le porte-échantillon pour supprimer l'émission d'électrons secondaires.

La Figure 3-19 montre un exemple de spectre RBS sur une couche de GaP:MnP ayant crû sur un substrat de GaP(001). L'analyse des courbes expérimentales se fait à partir de courbes simulées (ligne pleine sur la figure) où les paramètres d'ajustement sont l'épaisseur de la couche mince et la proportion des éléments Ga:P:Mn. Les simulations ont été obtenues avec le logiciel QUARK¹³. Nous avons supposé que la densité du film équivaut à celle du GaP soit 4.13 g cm^{-3} (nous avons négligé l'effet des agrégats sur la densité). Cette approximation induit une incertitude d'environ 20 nm sur l'épaisseur de la couche, mais n'a aucun impact sur la précision des concentrations relatives, Ga:P:Mn.

Nous avons noté sur la figure l'origine des différentes caractéristiques observées sur le spectre. L'augmentation de l'intensité à 1,61 et à 1,20 MeV correspond respectivement à l'énergie de détection E_s des ions rétrodiffusés sur les atomes de Ga et P. Le plateau observé entre 1,33 et 1,51 MeV provient des atomes de manganèse. Puisque les atomes de Mn sont distribués sur une épaisseur fixe (celle de la couche), on obtient un pic élargi convolué avec les spectres associés à Ga et à P. On observe également la présence de deux plateaux situés dans la plage d'énergie associée aux atomes de manganèse. Cette caractéristique provient du fait que l'incorporation de Mn dans la couche mince diminue la quantité de Ga par rapport à celle du substrat, ce qui fait en sorte que l'intensité provenant du Ga, entre 1,61 et 1,44 MeV, est réduite. L'intensité provenant du signal de Ga augmente à 1,51 MeV puisque à cette énergie on détecte les ions rétrodiffusés provenant du substrat de GaP.

¹³ Le logiciel de simulation QUARK est accessible sur le site Web de W.N. Lennard au <http://www.uwo.ca/isw/people>.

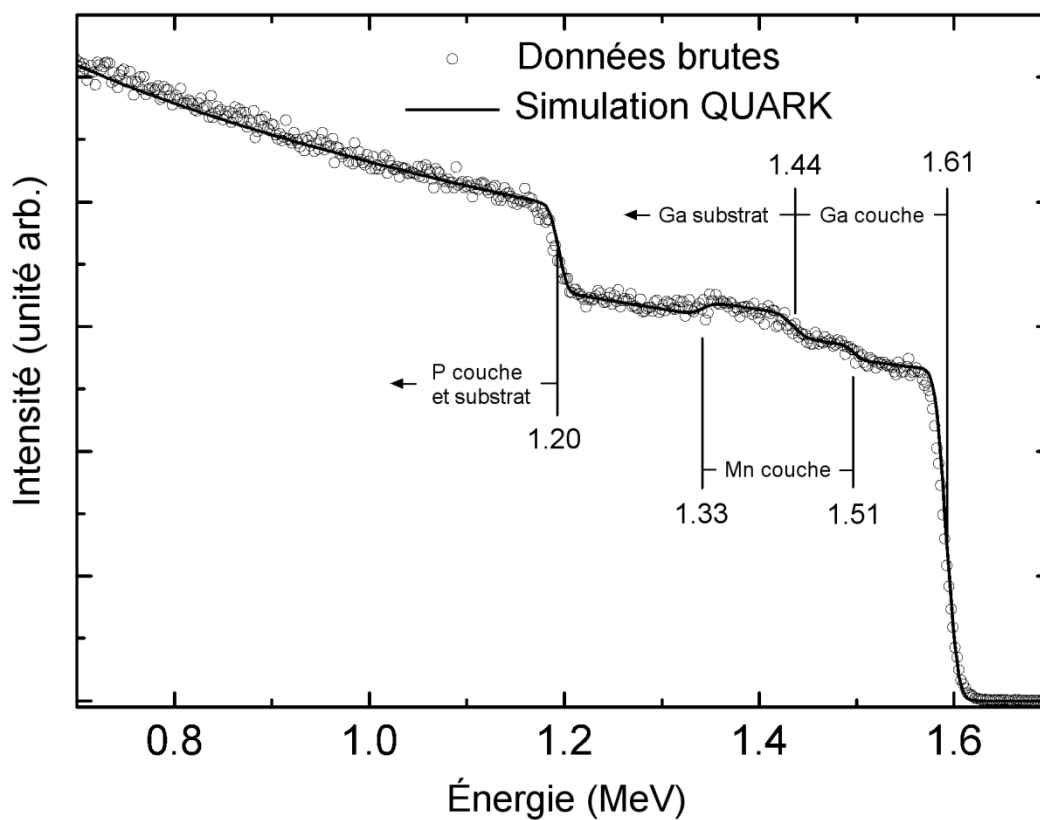


Figure 3-19 Spectre RBS typique pour une couche de GaP:MnP. Les cercles vides sont les données brutes de l'acquisition et la ligne pleine est la simulation du logiciel QUARK. Les caractéristiques observées sont expliquées dans le texte.

Chapitre 4 CROISSANCE D'AGRÉGATS DE PHOSPHORE DE MANGANÈSE ENCASTRÉS DANS UNE MATRICE DE PHOSPHORE DE GALLIUM

Un des objectifs principaux de la présente thèse est d'établir les conditions de croissance, à partir de la phase vapeur, des couches hétérogènes de GaP:MnP cristallines et épitaxiales. Comme il existe très peu d'études sur la croissance de semi-conducteurs avec incorporation de Mn par MOVPE, il était nécessaire, au commencement de la réalisation de notre projet, de procéder à une étude exploratoire sur l'influence générale des paramètres de croissance. Il fallait déterminer la plage de paramètres de croissance qui permet d'obtenir des couches hétérogènes cristallines et épitaxiales. Le présent chapitre expose les résultats de cette étude. Nous y présentons également certains résultats qui nous aideront à atteindre notre second objectif, qui consiste à déterminer l'influence des paramètres de croissance sur la microstructure des agrégats et de la matrice. À la fin du présent chapitre, nous saurons quels sont les paramètres de croissance nécessaires pour obtenir une couche de GaP:MnP épitaxiale et comment ils affectent la quantité ainsi que la taille des agrégats et la morphologie de la matrice.

La première section est un article publié dans le *Journal of Applied Physics* (2008) et rapportant pour la première fois la croissance d'agrégats de MnP encastrés dans des couches de GaP(001). L'article porte principalement sur la caractérisation structurale de couches minces obtenues à 650 °C, avec différents flux du précurseur de manganèse. À cela s'ajoutent quelques résultats sur les propriétés magnétiques. La deuxième section présente des résultats structuraux supplémentaires obtenus sur des couches ayant crû à différentes températures, avec différents ratios V/III et diverses orientations du substrat de GaP.

4.1 **Article 1: Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001)**

S. Lambert-Milot, C. Lacroix, D. Ménard, R.A. Masut and P. Desjardins

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and

*Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station
Centre-ville, Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7*

M. Garcia-Hernandez, A. de Andres

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Article publié dans le

Journal of Applied Physics, vol. 104, pp. 083501 (2008)

Soumis le 7 janvier 2008, accepté le 20 août 2008, publié le 17 octobre 2008

Abstract

Hybrid ferromagnetic-semiconductor GaP:MnP thin films were grown at 650 °C by metal-organic vapor phase epitaxy on GaP(001) using trimethylgallium, tertiarybutylphosphine, and methyl cyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MCTMn). Overall Mn concentrations in the hybrid films, determined by Rutherford backscattering spectrometry, were found to be nearly proportional to the MCTMn precursor gas flow rate and ranged from 2 to 3.5 at. %. Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) analyses revealed the presence of a homogeneous distribution of 15–30 nm wide nanoclusters in a dislocation-free GaP matrix that is fully coherent with the substrate. The nanocluster facets are predominantly aligned along the (220) planes of the GaP matrix and selected-area electron diffraction patterns in TEM indicate that the nanoclusters are coherent (or semicoherent) with the single-crystal GaP matrix. The Mn:P composition ratio in the nanoclusters was determined to be 1.00 ± 0.05 from parallel electron energy loss spectroscopy analyses. Increasing the MCTMn flow rate during film growth resulted in an increased concentration of MnP nanoclusters in the epilayer while their dimensions remained virtually unchanged. Magnetometric characterization indicates a ferromagnetic order, with a Curie temperature of about 294 K, originating from the MnP clusters.

Résumé

Des couches minces hybrides semi-conductrices/ferromagnétiques de GaP:MnP ont été obtenues à 650 °C sur GaP(001) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Les dépôts ont été réalisés à partir de sources de triméthylgallium (TMGa), tert-butylphosphine (TBP) et de tricarbonyle méthylcyclopentadiényle de manganèse (MCTMn). La concentration totale de Mn dans les couches a été déterminée par spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS). Cette concentration, qui va de 2 à 3,5 at. % varie de façon quasi proportionnelle avec le flux de gaz de MCTMn. Des observations de microscopie électronique en transmission en section transversale révèlent la présence d'agrégats de 15 à 30 nm de diamètre et distribués de façon homogène dans la matrice de GaP. La matrice est cohérente avec le substrat, et aucune dislocation n'est observée. Les facettes des agrégats sont préférentiellement alignées selon les plans (220) du GaP, et les figures de diffraction des électrons indiquent que les agrégats sont cohérents (ou semi-cohérents) avec la matrice de GaP. Des analyses de spectrométrie en parallèle de la perte d'énergie des électrons ont montré que le ratio de composition Mn:P des agrégats est de $1,00 \pm 0,05$.

L'augmentation du flux de gaz de MCTMn lors du dépôt entraîne une augmentation de la concentration des agrégats de MnP dans la couche, mais ne semble pas modifier leur taille. Des mesures de magnétométrie indiquent que la couche est ferromagnétique à cause de la présence des agrégats et que la température de Curie est de 294 K.

4.1.1 Introduction

Mn-based submicron ferromagnets embedded in III-V semiconductor host layers offer interesting properties that make them potential candidates for magnetoelectronic [114], [115] and magneto-optoelectronic [3], [6] devices. Indeed, these hybrid ferromagnetic-semiconductor structures can be grown on semiconductor substrates and their properties can in principle be tailored to exhibit room-temperature ferromagnetic behavior as well as giant magneto-optical Kerr and Faraday effects [2], [4].

Up to now, most studies have focused on the fabrication and characterization of MnAs ferromagnetic nanoclusters embedded in a GaAs matrix [2–4], [6], [38], [48], [50], [54], [58], [62]. Three methods have been used to fabricate these structures: (1) the growth of a metastable layer of the dilute magnetic semiconductor GaMnAs on a GaAs substrate using low-temperature molecular beam epitaxy followed by thermal annealing in order to form MnAs precipitates,[48], [50], [54] (2) the implantation of Mn⁺ ions in a GaAs substrate followed by thermal annealing,[38], [58], [62] and (3) the growth of MnAs nanoclusters in a GaAs(001) matrix using metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) without postgrowth annealing [72], [73]. The average size, size distribution, and number density of nanoclusters has been shown to critically depend upon the total Mn fraction in the layer as well as on the growth and annealing conditions [48], [54], [73]. Much work remains to be done, however, in order to achieve a predetermined cluster size distribution using these approaches. For example, in MOVPE-grown GaAs:MnAs samples, nanoclusters have been found to be localized nearly exclusively at the top surface of the hybrid films [73]. In spite of promising advances with the GaAs:MnAs system for magneto-optical devices, the relatively small band gap energy of GaAs ($E_g = 1.43$ eV at room temperature) limits the use of this material to applications in the near-infrared spectral region. In order to obtain magneto-optic functionalities and devices operating in a broader wavelength range, including visible light, we focus our research on wide band gap semiconductors. In this context,

the choice of gallium phosphide (E_g of 2.27 eV at 300 K) as the host matrix is especially appealing, as this material is also nearly lattice matched to Si.

As indicated above, MOVPE, usually carried out at higher temperatures than molecular beam epitaxy, offers the possibility of a one-step growth process. Although MOVPE is the preferred technique for the industrial growth of phosphide-based heterostructures, few reports have been published on the use of this technique for the growth of hybrid ferromagnetic-semiconductor materials [72], [73], [75] with no report of a one-step MOVPE growth (no subsequent annealing) of a uniform distribution of MnP magnetic nanoclusters in an otherwise homogeneous phosphide semiconductor matrix.

In this article, we present the structural and magnetic properties of GaP epilayers with embedded MnP magnetic nanoclusters grown by MOVPE in a single step process. We have obtained 300-nm-thick films in which 15–30 nm wide MnP precipitates are uniformly distributed across the film thickness and are coherent (or semicoherent) with the GaP(001) epilayer. The films are ferromagnetic and have a Curie temperature of 294 K.

4.1.2 Experimental procedure

The GaP:MnP films were grown on *n*- and *p*-type GaP(001) substrates in a low-pressure cold-wall MOVPE reactor equipped with a fast-switching run-vent manifold with minimized dead volume [111] using trimethylgallium (TMGa), tertiarybutylphosphine (TBP), methyl cyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MCTMn), and Pd-purified hydrogen as the carrier gas. The reactor pressure was set at 40 Torr with a total flow rate maintained at 4000 SCCM (SCCM denotes standard cubic centimeter per minute at STP), and the TMGa partial pressure was fixed at 2 mTorr. This provides a nominal growth rate in the range of $1.2 \mu\text{m h}^{-1}$ for GaP(001) at a growth temperature of 650 °C.

Prior to growth, the substrates were cleaned in acetone, isopropanol, and de-ionized water, and then chemically etched in a 1:2:2 solution of HNO₃:HCl:H₂O at 60 °C for 2 min. They were then dried with purified N₂ and, immediately after, inserted in the reactor followed by annealing at 700 °C for 10 min under a TBP flow in order to obtain an oxide free GaP(001) growth surface. GaP buffer layers, 200 nm thick, were deposited at 700 °C prior to adjusting the substrate temperature at 650 °C for the growth of the GaP:MnP layers. Following the temperature

adjustment, MCTMn was added to the gas flow without interrupting the process in order to minimize contamination at the GaP/GaP:MnP interface. All samples discussed in this article were grown for 900s at a J_V/J_{III} gas flow ratio maintained at 80 while the MCTMn gas flow ϕ was adjusted at values of 0.40, 0.60, and 0.80 $\mu\text{mole min}^{-1}$.

Total Mn fractions in the films were determined by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) experiments¹⁴. Ion beam analyses were carried out using a 1.7 MV Tandetron accelerator. Samples were mounted on a computer-controlled step motor-driven three-axes goniometer with a precision of $\pm 0.01^\circ$. A 300 V bias was applied on the sample holder to suppress secondary electron emission and a 360° movable passivated implanted planar silicon detector located at 170° from the incident beam direction was used to collect the backscattered signal. The current on the target was measured using a Faraday cup and the beam intensity was confirmed to be stable throughout the experiment. The RBS spectra were simulated using the QUARK software¹⁵ assuming that the GaP:MnP film density is that of GaP (4.13 g cm^{-3}). This assumption results in an uncertainty of about 20 nm on the determination of the film total thickness but has no impact on the accuracy of the compositional measurements. The GaP substrate thickness was fixed at 10 μm for simulations.

Cross-sectional and plane-view transmission electron microscopy (TEM) analyses were carried out in a JEOL 2100F microscope equipped with a field-emission electron source operated at 200 kV. Samples were thinned for TEM observation by conventional mechanical polishing followed by low-angle (4°) Ar ion milling at 5 keV in a Gatan precision ion polishing system. The ion beam energy was gradually reduced to 3 keV during the final stages of thinning to minimize sample damage. Gatan Enfina parallel electron energy-loss spectroscopy (PEELS) was used to determine the local composition of the matrix and nanoclusters. Scans were acquired in scanning TEM (STEM) mode using a Gatan digiscan system and analyzed using the GATAN

¹⁴ Les échantillons sont placés sur un goniomètre à trois axes et sont bombardés par un faisceau d'ions He^+ d'une énergie de 2 MeV. L'échantillon est positionné de façon à éviter les effets de canalisation des ions à travers les directions cristallines.

¹⁵ The QUARK simulation package for RBS is available at the website of W.N. Lennard. Available from <http://www.uwo.ca/isw/people>

EELS software package. The scans were acquired for 10 000 counts where each counts last 0.0025 s, giving a total acquisition time of 25 s. We used a spot size of 1 nm, a convergence semiangle of 15 mrad, and a collection semiangle of 18.7 mrad. Quantification was obtained using the Hartree–Slater cross section model and a power law background model. The range used for the background was between 80 and 150 eV depending of the accuracy of the background fit. The edge integration window was set at 80 eV. This specific value was determined by a PEELS scan of the GaP buffer layer, used here as a reference composition, i.e., the Ga:P composition ratio in the buffer layer is taken as 1.00. Quantification calculation using an integration window under 80 eV gives inconsistent composition ratio while integration window between 80 and 100 eV gives the reference ratio of 1.00. We choose 80 eV, the lowest value that yields a composition ratio of 1.00, in order to minimize integration over nonsignificant signal.

High-resolution x-ray diffraction (HR-XRD) measurements were carried out in a Philips high-resolution diffractometer using Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154\,059\,7$ nm) from a four-crystal Ge(220) Bartels monochromator which provides an angular divergence < 12 arc sec with a relative wavelength spread of $\Delta\lambda/\lambda \approx 7 \times 10^{-5}$. ω - 2θ overview scans (ω is the angle of incidence and θ is the Bragg angle) were obtained with a detector acceptance angle of $\sim 2^\circ$.

The magnetic properties of the samples were measured as a function of temperature (2–350 K) and magnetic field. The measurements were performed with a superconducting quantum interference device magnetometer from Quantum Design and a vibrating sample magnetometer from ADE technologies.

4.1.3 Results

A series of three GaP:MnP samples obtained by adjusting the MCTMn flow rate ϕ in the gas mixture at three different values (0.40, 0.60, and 0.80 $\mu\text{mole min}^{-1}$) were selected for the detailed analysis presented in this work. A typical RBS spectrum collected in random direction is presented in Figure 4-1 for a film grown on GaP(001) ($\phi = 0.60 \mu\text{mol min}^{-1}$). The signals starting at 1.61 and 1.20 MeV arise from Ga and P atoms, respectively, while Mn atoms present in the film are visible at energies ranging from 1.33 to 1.51 MeV. The lowering of the Ga content in the film as a result of Mn incorporation is also apparent between 1.44 and 1.61 MeV. QUARK simulations were carried out in order to quantify the film composition and thickness. For this particular sample, the best fit was obtained with a layer thickness of 280 nm and an overall film

composition of $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{P}$. As shown in Figure 4-1, there is an excellent agreement between experimental and calculated data¹⁶.

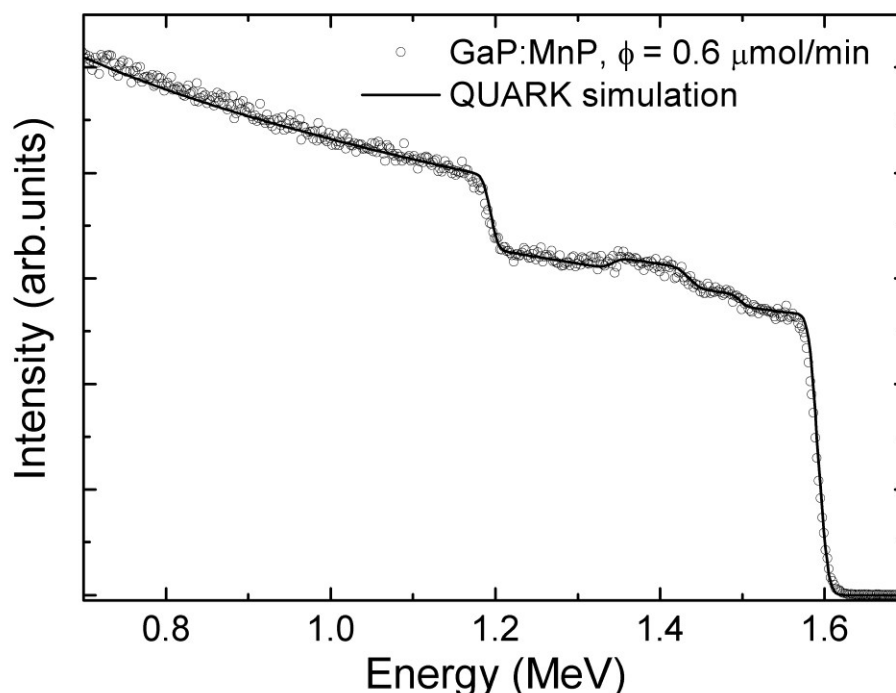


Figure 4-1 : Experimental and calculated random RBS spectra from a GaP:MnP sample grown using a MCTMn flow rate $=0.60 \mu\text{mol min}^{-1}$. Experimental data are displayed with open circles while the QUARK simulation is represented with a solid line.

¹⁶ In this specific case we can assume that the GaP:MnP composite system acts as an homogenous $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{P}$ alloy for the RBS analysis. The reasons are as follows: (i) the density of a GaP layer with pure MnP cluster is very close to that of a GaP layer (as we mention in the third paragraph of the experimental procedure section), (ii) the PEELS analysis clearly shows that all Mn atoms are in the clusters (no detection in the GaP matrix), and (iii) the clusters are homogeneously distributed throughout the GaP matrix (as shown by TEM). In RBS measurements the composite GaP:MnP system effectively behaves as a uniform layer because all Mn atoms effectively “replace” Ga atoms throughout the matrix. Consequently, we can obtain satisfying fits to the data assuming a homogenous alloy.

The film thicknesses and compositions extracted from the RBS measurements are summarized in Tableau 4-1. From the relative Mn concentration, we obtain the atomic Mn concentration present in each film, which ranged from 2.0 to 3.5 at. %. We note that the total Mn fraction in the films increases systematically quasilinearly with the MCTMn flow rate when all other growth parameters are kept constant. We also notice that the sum of the Mn and Ga atomic fractions always equals that of P, suggesting that Mn atoms effectively “replace” Ga in the film. Finally, we observe that the overall growth rate increases by up to 20% when doubling the MCTMn flow rate ϕ from 0.40 to 0.80 $\mu\text{mol min}^{-1}$.

Tableau 4-1 : Composition and structural characteristics of the GaP:MnP samples as a function of the Mn precursor flow rate. The film thicknesses and relative atomic concentrations are extracted from the analysis of the RBS data whereas the nanocluster dimensions.

MCTMn gas flow rate ϕ ($\mu\text{mole min}^{-1}$)	Film thickness (nm)	Relative atomic concentration in the films determined by RBS			Nanocluster dimensions (nm)		Volume fraction of the clusters
		Mn	Ga	P	Average diameter	Std deviation	
0.40	260 \pm 10	0.04 \pm 0.01	0.96 \pm 0.01	1.00 \pm 0.01	20	5.8	3.5 \pm 0.3%
0.60	280 \pm 10	0.06 \pm 0.01	0.94 \pm 0.01	1.00 \pm 0.01	23	7.9	4.1 \pm 0.3%
0.80	310 \pm 10	0.07 \pm 0.01	0.93 \pm 0.01	1.00 \pm 0.01	23	5.1	5.2 \pm 0.3%

Cross-sectional and plane-view TEM micrographs reveal the presence of small faceted clusters embedded in a single crystal matrix that is coherent with the substrate. As an example, we show in Figure 4-2(a) a bright field cross-sectional image taken in $g=002$ diffraction conditions near the $[110]$ zone axis from the sample with the largest Mn content and, in Figure 4-2(b), a plane-view image in $g=220$ conditions from the sample prepared with $\phi = 0.60 \mu\text{mole min}^{-1}$.

These representative images reveal the presence of a uniform distribution of clusters with diameters between 15 and 30 nm across the film thickness. No misfit or threading dislocations are observed in these images or in similar images obtained under different diffraction conditions, indicating a coherent crystalline epitaxial matrix with the GaP substrate. The clusters are slightly elongated in the in-plane directions with facets oriented along the $\{220\}$ planes of the crystalline matrix. Figure 4-2(c) is a selected-area electron diffraction (SAED) pattern taken along the $[110]$

direction from the sample shown in Figure 4-2(a). The diffracted signal originates from an area of the sample (about $11\,000\text{ nm}^2$), which includes more than 15 nanoclusters as well as a portion of the GaP matrix. This pattern confirms that the matrix is epitaxial with the GaP(001) substrate while the absence of polycrystalline rings strongly suggests that the nanoclusters are coherent (or semicoherent) with the matrix. The presence of small diffraction spots aligned on each side of the matrix diffraction spots can be attributed to the nanoclusters. The origin of this special diffraction feature is still under investigation¹⁷.

Tableau 4-1 presents the average cluster diameters and standard deviations obtained from the measurement of more than 100 nanoclusters from each sample¹⁸. Increasing the MCTMn flow rate during growth results in a clear proportional increase of the density of clusters in the epilayers while the diameters and standard deviations remain almost unchanged.

¹⁷ Au moment de publier cet article nous n'avions pas assez d'information sur les couches pour expliquer l'origine de ces points. Maintenant que nous avons une description plus complète il est possible d'expliquer le phénomène. Vous trouverez une explication à l'annexe 2 de la thèse.

¹⁸ La méthode détaillée pour obtenir la taille moyenne des agrégats et le pourcentage du volume occupé par les agrégats est expliquée à l'annexe 3 de la thèse.

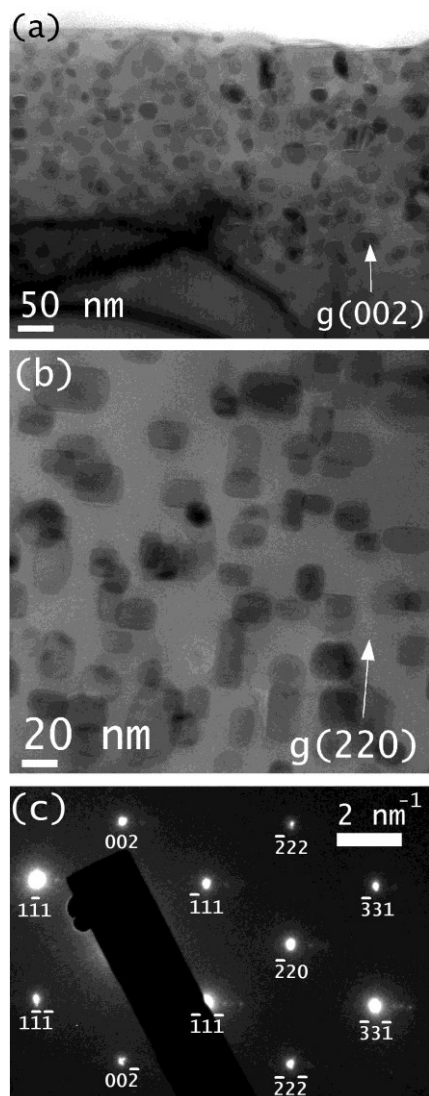


Figure 4-2 Bright-field cross-sectional TEM images and SAED pattern of GaP:MnP samples. (a) Bright-field cross-sectional TEM image, obtained with $g = 002$ near $[110]$, from a GaP:MnP sample grown on GaP(001) using $\phi = 0.80 \mu\text{mole min}^{-1}$. The dark lines in the bottom left of the image are bent contours. (b) (001) bright-field plane-view image ($g=220$) from a GaP:MnP sample prepared with $\phi = 0.60 \mu\text{mole min}^{-1}$. (c) $[110]$ SAED from the sample shown in (a)

Because the nanoclusters are embedded in the matrix, a direct measurement of their composition using TEM is quite challenging. However, in some samples, we were able to find exposed nanoclusters at the edge of the matrix as a result of the ion-milling process. Figure 4-3 shows a bright-field HR-TEM image from such a nanocluster embedded in a sample with $\phi=0.60$

$\mu\text{mole min}^{-1}$. The clusters structure was identified by calculating the fast Fourier transform of the exposed area of the cluster (inset). The crystallographic planes identified from the Fourier transform pattern are consistent with the MnP orthorhombic (B31) structure.

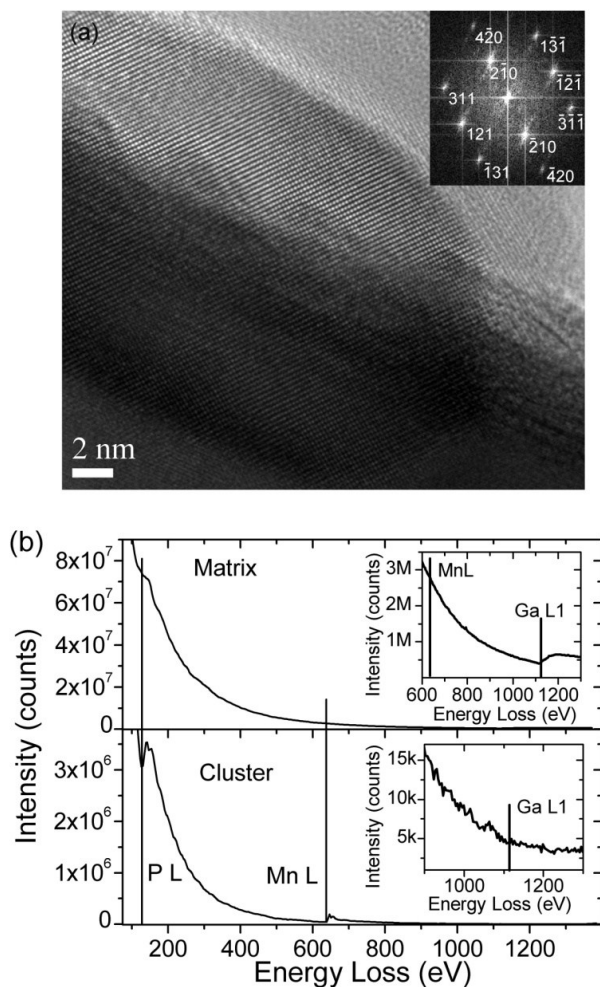


Figure 4-3 PEELS analysis of MnP clusters and GaP matrix. (a) High magnification bright-field TEM image, obtained with $g = 002$ near $[110]$, from a GaP:MnP sample grown on GaP(001) ($\phi=0.60 \mu\text{mole min}^{-1}$). Inset: Fast Fourier transform from the area of the cluster isolated from the matrix. (b) PEELS spectrum from the matrix (top) and from the isolated cluster shown in (a) (down). The phosphorus and manganese edges, respectively at 130 eV and 640 eV, are indicated by the P L and Mn L markers. Down Inset: Close-up of the gallium edge region of the spectrum (1115 eV), showing that no gallium is detected. Top inset: Close-up of the manganese (640 eV) and gallium edge region of the spectrum (1115 eV), showing the edge of gallium and that no Mn is detected.

Typical PEELS spectra acquired from the matrix and the nanocluster area extending beyond the matrix are displayed in Figure 4-3(b). Both Mn and P signals are clearly visible in the nanoclusters, whereas the Ga content in this area was found to be below the detection limit (approximately 0.5%). A quantitative analysis indicates that the Mn:P ratio in the cluster is 1.00 ± 0.05 . Furthermore, no Mn signal was detected in the matrix, which is found to be stoichiometric GaP. Similar results were obtained for the other samples.

Figure 4-4 presents HR-XRD ω -2 θ scans through the GaP 004 Bragg peak for the three samples. In all cases, the layer was found to be under tensile strain. Reciprocal lattice maps around the 224 Bragg peak (not shown) confirm that the epilayers are coherent with the GaP(001) substrate as observed in TEM measurements¹⁹. The fact that the tensile strain in the layer increases with the MCTMn flow rate can be attributed to the increase of the density of the MnP clusters as discussed below. A simulation based upon the fully dynamical formalism of Tagaki [116] and Taupin [117] is also shown for the sample growth with $\phi = 0.8 \mu\text{mole min}^{-1}$. It was carried out by fitting the strain, using a layer thickness of 300 nm, and assuming a perfectly abrupt and coherent interface (in agreement with reciprocal lattice maps results). The measured and simulated curves are in good agreement with respect to the angular positions of the Bragg peaks and finite-thickness interference fringes. The full width at half maximum intensity $\Gamma_{\omega-2\theta}$ in the ω -2 θ direction of the layer is 65 arc sec. This value is about 10% larger than the theoretical minimum value, 60 arc sec, accounting for strain broadening and finite thickness effects. Weak finite-thickness interference fringes are visible for this sample, indicating a relatively laterally uniform film/buffer-layer interface and a GaP matrix of fairly good structural quality for such an inhomogeneous film. From the measured and calculated fringe spacing, we obtain a layer thickness of 300 nm, in good agreement with the value obtained by RBS (Tableau 4-1). The slight peak broadening and the low intensity of the interference fringes are likely a consequence of the presence of MnP clusters in the GaP matrix.

¹⁹ Par soucis d'espace cette mesure n'a pas été présentée dans l'article. Cependant, vous la trouverez à l'annexe 4 de la thèse.

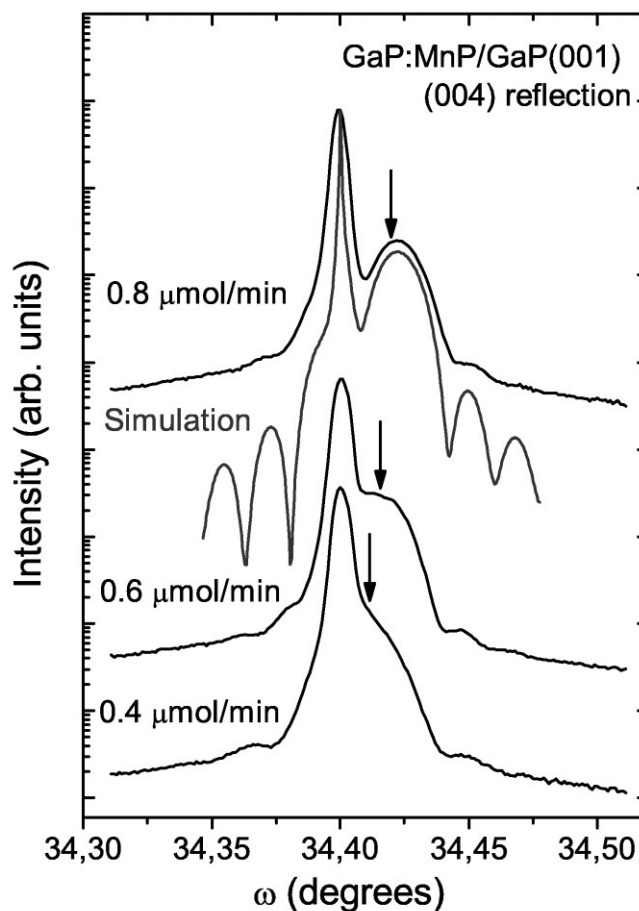


Figure 4-4 HR-XRD 004 ω -2 θ scans from the three samples (solid line) together with a simulated curve for the sample with the highest Mn content ($\phi = 0.80 \mu\text{mole min}^{-1}$, gray line). Curves are shifted vertically for clarity. Arrows indicate the positions of the diffraction peak calculated assuming that the epilayer tensile strain results from the more rapid contraction of MnP than GaP during cooling down from the growth temperature. Main peak correspond to the GaP substrate.

Magnetization versus temperature curves are presented in Figure 4-5(a) for the GaP:MnP sample grown with $\phi=0.80 \mu\text{mole min}^{-1}$, in field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) conditions. The diamagnetic contribution of the substrate was subtracted and the magnetization (emu/cm^3) was calculated using an estimated volume of the epilayer. The observed behavior is representative of the other GaP:MnP samples. The results are also compared to that of a commercial MnP powder (emu/g), with a nominal grain size of $149 \mu\text{m}$. For the ZFC

measurements, the samples were initially heated up to 350 K, in order to magnetically reset them, and then cooled without applied field down to 5 K, while for the FC measurements, the samples were cooled with an applied field of 1 kOe. For both curves, the magnetization was measured under a 1 kOe applied field parallel to the GaP [110] direction while increasing the temperature. Curie temperatures of $T_C=294\pm 1$ K for the GaP:MnP films and of $T_C=291\pm 1$ K for the MnP powder were estimated from the inflection (minimum of the derivative) of the M-T curves. These values are in fair agreement with that reported for bulk MnP single crystals (291 K)[118], which was obtained by extrapolating the spontaneous magnetization to zero. The magnetization versus temperature of the MnP powder shows evidence of a phase transition at 51 K, as determined from the maximum of the derivative of the M-T curve. A similar behavior is also observed in the GaP:MnP sample but at a slightly higher temperature (83 K).

Figure 4-5(b) shows the hysteresis curve measured at 5 K from the GaP:MnP film grown with $\phi=0.80 \mu\text{mole min}^{-1}$, after the diamagnetic contribution from the substrate had been subtracted. The sample is not fully saturated, even for an applied magnetic field of 50 kOe, as shown in the inset of Figure 4-5(b). The magnetization, in the nearly saturated region, for the three MCTMn gas flows, varies quasilinearly with the percentage of Mn contained in the samples.

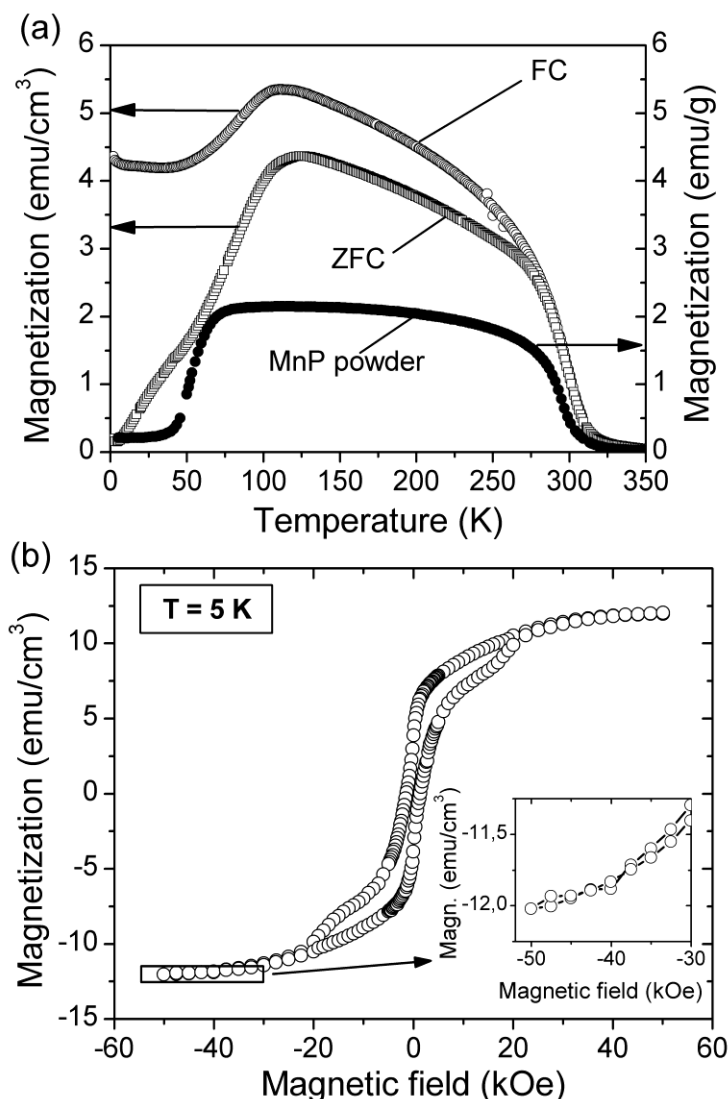


Figure 4-5 Magnetic measurements of a GaP:MnP sample. (a) Film magnetization versus temperature from a GaP:MnP sample ($\phi = 0.80 \mu\text{mole min}^{-1}$) for constant magnetic field $H = 1 \text{ kOe}$. Open circles correspond to a FC measurement ($H = 1 \text{ kOe}$) and open squares to a ZFC measurement. The magnetization versus temperature curve from commercial MnP powder during a FC measurement ($H = 1 \text{ kOe}$) is indicated by filled circles. (b) Hysteresis cycle measured at $T = 5 \text{ K}$ from the GaP:MnP sample presented in (a). Inset: details of the hysteresis cycle at high fields.

4.1.4 Discussion

The results presented in the previous section demonstrate the growth of hybrid GaP:MnP films on GaP(001) without postgrowth annealing by low-pressure MOVPE. Increasing the Mn

precursor flow rate during growth resulted in an increased density of MnP nanoclusters in the epilayers while their dimensions remained almost unchanged. Quantitative PEELS measurements indicate a complete phase separation in the films with the formation of pure MnP clusters in a GaP matrix. TEM analyses reveal that the nanoclusters are in the orthorhombic phase and their facets are preferentially aligned along GaP (220) planes. These observations suggest that preferred orientations of the clusters are caused by the alignment of specific planes that permit the coherent or semicoherent growth of orthorhombic MnP clusters in the cubic GaP matrix, which warrants further investigations.

HR-XRD revealed that all GaP:MnP layers were under tensile strain, the magnitude of the strain increasing with the MnP content. Residual Mn incorporation in the GaP matrix cannot explain these results since this would require more than 1.5 at. % Mn in the matrix and PEELS analyses clearly rule this out. We therefore propose that the difference in thermal expansion coefficients between MnP and GaP causes the measured tensile strain, similar to what has been observed for annealed GaAs:MnAs structures [37], [48]. Assuming that the GaP:MnP layer is unstrained with respect to the substrate at the growth temperature, we can estimate the strained lattice parameter for a coherent epilayer after cooling down to room temperature (from 923 to 293 K) using the volumetric thermal expansion coefficient of GaP [$1.77 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Ref. [119])] and MnP [$4.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ at 320 K (Ref. [120])] as well as the GaP Poisson ratio (0.306) [121]. The results of this calculation, indicated by arrows in Figure 4-4, are in good agreement with experimental values²⁰.

It is worth noting that MnP single crystals present a complex magnetic phase diagram with several phases (screw, fan, and collinear ferromagnet) as a function of temperature and applied field.^{24,25} Also, they are characterized by a strong magnetocrystalline anisotropy and

²⁰ We calculated the contracted volume of a GaP layer with a fraction of its volume occupied by MnP (cf. the volume fraction of the cluster in Tableau 4-1). From this contracted volume we extract the lattice parameter which in fact corresponds to the relaxed lattice parameter. By using the GaP Poisson ratio and knowing that the epilayers are coherent with the substrate (in-plane lattice parameter is equal to the GaP lattice parameter) we calculated the strained perpendicular lattice parameter associated to the contracted volume. From this perpendicular lattice parameter we extracted the diffraction angle. These calculated diffraction angles are indicated by arrows in Figure 4-4.

relatively low fields for the onset of the metamagnetic transitions present at low temperatures. It is therefore not surprising that the GaP:MnP samples present the observed magnetic behavior.

Due to the negligible amount of Mn in the GaP matrix, as estimated from PEELS measurements, we can reasonably assume that the magnetic contribution originating from the epilayer is mostly due to the MnP clusters. Taking the magnetization at $H=50$ kOe and $T=5$ K for the sample grown with $\phi=0.80$ $\mu\text{mole min}^{-1}$ [Figure 4-5(b)] and knowing that it contains 3.5 at. % Mn (1.75×10^{21} Mn cm^{-3}), this translates into an effective Bohr magneton number of $0.74 \mu_B$ per Mn atom. This is lower than the $1.29 \mu_B$ value reported for bulk MnP, which was determined by extrapolating the spontaneous magnetization to 0 K with the magnetic field applied along the easy magnetic c-axis [118]. However, based on the structural analysis and our results obtained by angle dependent ferromagnetic resonance [35], it is reasonable to affirm that a fraction of clusters have their crystallographic hard magnetic a-axis nearly parallel to the GaP [110] direction (the direction of the magnetic field for the measurements reported here). Therefore, these clusters are not likely to be magnetically saturated, as also suggested by the magnetization curves.

The increased importance of surface effects (e.g., surface anisotropy) in the nanometer-size clusters and a possible magnetostrictive anisotropy due to the contraction of the MnP lattice imposed by the GaP matrix may change the magnetic phase diagram of these small clusters compared to that of the bulk single crystals. Indeed, several differences in the magnetic behavior of the films are pointing out in this direction. For instance, the maxima in the magnetization derivatives [Figure 4-5(a)] correspond to the transition from a collinear ferromagnet to the screw phase at low temperatures. This transition occurs at a higher temperature in the MnP nanoclusters (83 K) compared to the MnP powder (51 K). A similar change in the phase transition temperature was also reported for an epitaxial MnP thin film grown on GaAs(100) substrate[109].

4.1.5 Conclusions

In summary, we have grown hybrid GaP:MnP films in a single step from TMGA, TBP, and MCTMn precursors in a cold-wall low-pressure MOVPE reactor. The films contain nanoclusters, 15–30 nm in diameter, which are distributed uniformly across the whole film thickness and whose crystalline structure is consistent with the MnP bulk orthorhombic (B31) structure. The MnP nanoclusters are also crystallographically aligned with the GaP epilayer, and we found no evidence of any structural defects, thus suggesting coherence (or semicoherence)

with the matrix. The volume fraction of the MnP phase and the magnetization of the film can be adjusted by varying the Mn precursor flow rate during growth. The tensile strain observed in the epilayers can be attributed to the much larger thermal contraction of the MnP clusters compared to the GaP matrix. The MnP clusters exhibit magnetic properties quite similar to that of bulk MnP, but with a slightly higher paramagnetic phase transition temperature and a somewhat different low temperature behavior. The high saturation field is consistent with a high magnetocrystalline anisotropy similar to that of bulk MnP single crystal. The fact that the GaP matrix is commensurate with the GaP substrate and contains no structural defects other than the MnP precipitates make these hybrid films extremely appealing for technological applications. Even though the Curie temperature of the GaP:MnP materials system remains slightly low for technological applications, this work opens up interesting possibilities as it can be extended to other III-V based semiconductor systems.

Acknowledgments

The authors acknowledge Mr. Joël Bouchard for technical support and Dr. Martin Chicoine for assistance with the RBS measurements. This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chair Program, and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies. R.A.M. acknowledges the financial assistance under license SAB2003-0159 from the Ministerio de Educacion y Ciencia of Spain, for a sabbatical period, during which this research was carried out.

4.2 Résultats supplémentaires

4.2.1 Couches hétérogènes obtenues sur GaP(001)

La présente section contient des résultats non publiés concernant certains aspects de la croissance des couches hétérogènes de GaP:MnP sur GaP(001). Nous y présentons des résultats structuraux obtenus sur des couches obtenues à différentes températures et avec différents ratios V/III. Nous y faisons une description générale de la microstructure des couches, afin d'établir une corrélation avec les conditions de croissance. L'étude détaillée de la microstructure des agrégats et de la matrice (texture, nature et défauts) en fonction de la température de croissance et de l'orientation du substrat est présentée au chapitre 5.

4.2.1.1 Effet de la température de croissance

Pour évaluer l'effet de la température sur la microstructure des couches hétérogènes, nous avons fait croître des couches à des températures allant de 550 à 700 °C. Nous discuterons d'abord des couches obtenues entre 600 et 700 °C et terminerons avec celles obtenues sous les 600 °C. À la Figure 4-6 nous présentons les images TEM de couches de GaP:MnP/GaP(001) obtenues à 600, à 650 et à 700 °C. On remarque des différences importantes dans la microstructure de la matrice en fonction de la température. À 600 °C, on observe une forte présence de défauts plans qui sont parallèles aux plans de GaP{111} (au Chapitre 5 nous allons montrer que se sont des défauts d'empilement sur les plans GaP{111}). En ce qui concerne la couche obtenue à 700 °C, on observe une forte rugosité de surface ainsi que des défauts cristallins sous forme de cavités dans la matrice de GaP. Seule la couche ayant crû à 650 °C semble posséder une matrice exempte de défauts : on n'y voit aucune dislocation ni d'autres défauts cristallins observables.

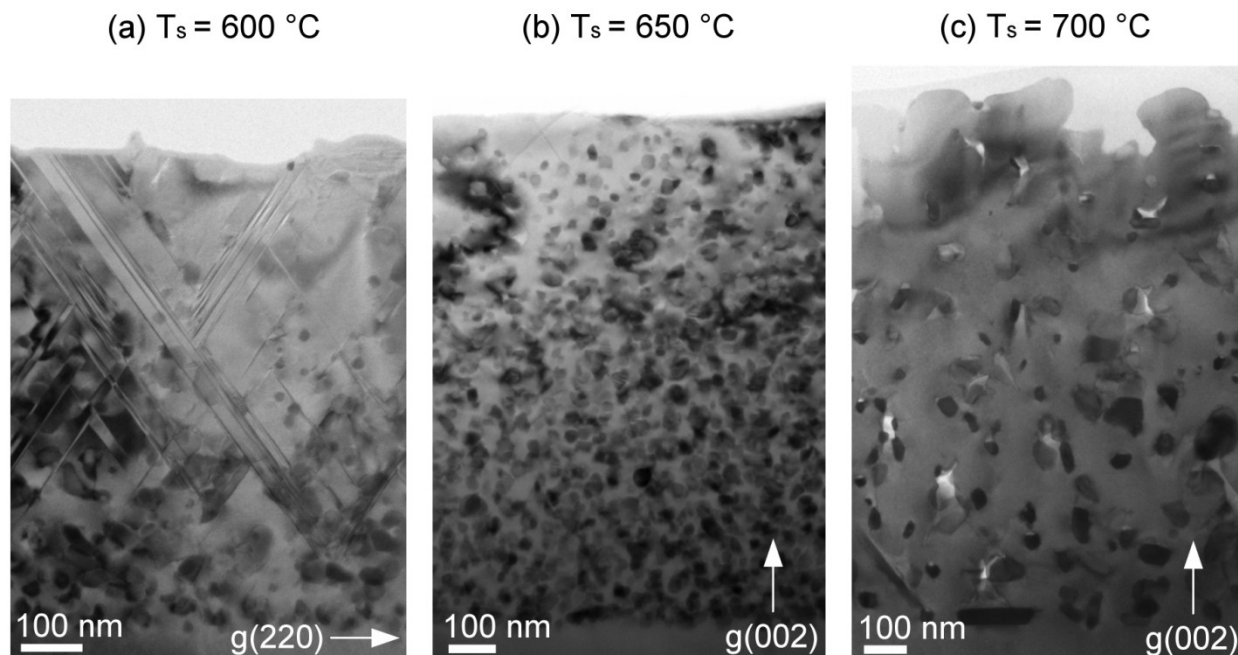


Figure 4-6 Images TEM en fond clair en vue transversale, obtenues pour $g = 220$ ou $g = 002$ près de l'axe de zone $[110]$, de couches hétérogènes de GaP:MnP obtenues : (a) à 600 °C; (b) à 650 °C; (c) à 700 °C. Le temps de dépôt est de 45 minutes, le flux de Mn a été fixé à 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$ et le ratio V/III à 80.

À partir de l'analyse des images TEM des échantillons, nous avons déterminé la distribution de taille des agrégats, leur taille moyenne et la fraction volumique qu'ils occupent en fonction de la température de croissance. Les résultats sur la taille moyenne et la fraction volumique sont présentés au Tableau 4-2, tandis que les distributions de taille sont présentées à la Figure 4-7. Comme nous l'avons précédemment mentionné, les agrégats possèdent une forme légèrement allongée. Ainsi, lors de l'analyse des images TEM nous avons mesuré les dimensions des agrégats en supposant une forme ellipsoïdale (de révolution) avec un petit et un grand axe. Dans le Tableau 4-2 nous présentons les longueurs moyennes du petit et du grand axe obtenues pour chaque échantillon (la moyenne est calculée à partir de mesures sur des photos TEM obtenues sur une centaine d'agrégats, voir annexe 3). Ces résultats montrent que l'augmentation de la température favorise la formation de plus gros agrégats. En effet, lorsque la température de croissance passe de 600 à 700 °C, la taille moyenne du grand axe passe de 25 à 40 nm et celle du petit axe de 20 à 28 nm. Cette tendance est en accord qualitatif avec ce qui a été observé dans la

littérature (voir section 2.3 et 2.4). En effet, nous avons vu au Chapitre 2 que la majorité des études, peu importe la méthode de fabrication utilisée, s'accordent sur le fait que la taille des agrégats augmente avec la température de croissance ou de recuit. Les distributions de taille présentées à la Figure 4-7 confirment que la taille des agrégats augmente avec la température de croissance. On y observe clairement que les couches ayant crû à plus haute température contiennent une plus grande quantité de gros agrégats. On remarque aussi que les distributions ne sont pas symétriques : il n'y a pas d'agrégats plus petits que 12 nm et il y a un étalement de la distribution vers les agrégats de grandes tailles (> 50 nm). De plus, la distribution s'élargit lorsque la température de croissance augmente. Par exemple, on voit très bien que la distribution de taille est plus large à 700 °C qu'à 600 °C. D'ailleurs, cela transparait dans les écarts type présentés au Tableau 4-2.

Tableau 4-2 Taille moyenne des agrégats et fraction volumique occupée par les agrégats obtenues pour les échantillons présentés à la Figure 4-6 (ces résultats ont été obtenus à partir de la méthode expliquée à l'annexe 3).

Température de croissance (°C)	Taille des agrégats (nm)				Fraction volumique occupée par les agrégats (%)
	Grand axe		Petit axe		
	Longueur moyenne	Écart type	Longueur moyenne	Écart type	
600	25	10	20	7	4,6 ± 3
650	30	11	24	7	7,3 ± 3
700	40	16	28	11	3,7 ± 2

En ce qui concerne la fraction volumique occupée par les agrégats, nous obtenons des valeurs du même ordre de grandeur que ce que nous avons rapporté pour les échantillons présentés à la section 4.1. Contrairement à ce que nous avons observé pour la taille, il ne semble pas y avoir de corrélation évidente entre la fraction volumique et la température de croissance. L'interprétation des résultats est aussi limitée par l'incertitude de la mesure, qui est dans ce cas-ci beaucoup plus élevée que celle rapportée pour les échantillons obtenus à différents flux de Mn.

La raison est que ces couches sont plus épaisses ($\sim 1 \mu\text{m}$) que celle présentée dans la section 4.1 ($\sim 300 \text{ nm}$), et que dans ces circonstances il est difficile de bien évaluer le volume de la couche utilisé dans le calcul de la fraction volumique (une explication détaillée est présentée à l'annexe 2).

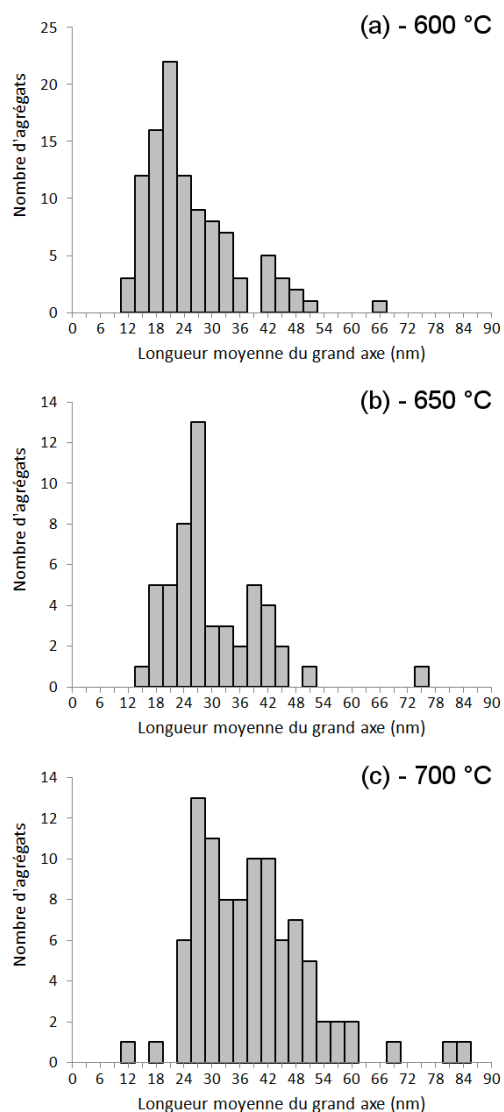


Figure 4-7 Distribution de taille des agrégats pour les couches hétérogènes de GaP:MnP obtenues : (a) à 600 °C; (b) à 650 °C; (c) à 700 °C. Couches présentées à la Figure 4-6 et au Tableau 4-2. Les graphiques présentent le nombre d'agrégats en fonction de la longueur moyenne du grand axe.

Les échantillons présentés à la Figure 4-6 ont également été caractérisés par diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD). Les courbes sont présentées à la Figure 4-8. Ce qu'on y observe est cohérent avec les résultats des images TEM. Pour la couche ayant crû à 650 °C, on observe un pic de couche intense et étroit, des caractéristiques associées à une couche de bonne qualité cristalline. Par contre, pour les couches ayant crû à 600 et à 700 °C, on observe des pics moins intenses et élargis. Or, ces caractéristiques sont une indication d'une perte de périodicité du réseau cristallin de la matrice probablement causée par la forte présence de défauts cristallins. L'effet est particulièrement évident pour la couche ayant crû à 600 °C, qui est la couche ayant le plus de défauts cristallins apparents dans l'observation TEM.

Les courbes de diffraction montrent également que la position du pic de couche varie selon la température de croissance. Ce déplacement du pic signifie que la déformation dans la direction perpendiculaire au plan de croissance varie. Nous avons montré précédemment que la déformation peut être liée à la densité d'agrégats. Cependant, dans ce cas-ci il est difficile d'affirmer que la densité d'agrégats est l'unique paramètre à l'origine du changement de la déformation. En effet, nous avons mesuré que la taille des agrégats varie et nous verrons dans le prochain chapitre que la texture des agrégats varie fortement avec la température. Par conséquent, le changement de déformation est probablement la combinaison d'un changement de plusieurs paramètres, incluant certainement l'effet de la densité des agrégats, mais aussi la taille, la texture des agrégats et possiblement la présence des défauts cristallins. Finalement, on remarque que la courbe de diffraction de l'échantillon crû à 650 °C (Figure 4-8) ne possède pas de franges de Pendellösung, contrairement à ce que nous observons pour les couches présentées à la section 4.1.3 (voir Figure 4-4). Ces deux couches ont été obtenues dans les mêmes conditions de croissance, sauf en ce qui concerne le temps de dépôt, ce qui en fait des couches d'épaisseurs différentes. Celle dont la courbe de diffraction possède des franges de Pendellösung a une épaisseur de 300 nm (15 minutes de dépôt), tandis que l'autre a une épaisseur d'environ 1 µm (45 minutes de dépôt). L'absence de frange sur cette dernière couche est associée à la rugosité de surface, qui est beaucoup plus prononcée sur les couches ayant crû plus longtemps. Une forte rugosité diminue l'uniformité de la surface et réduit l'interférence constructive à la source des franges de Pendellösung. À un certain point, les franges disparaissent complètement.

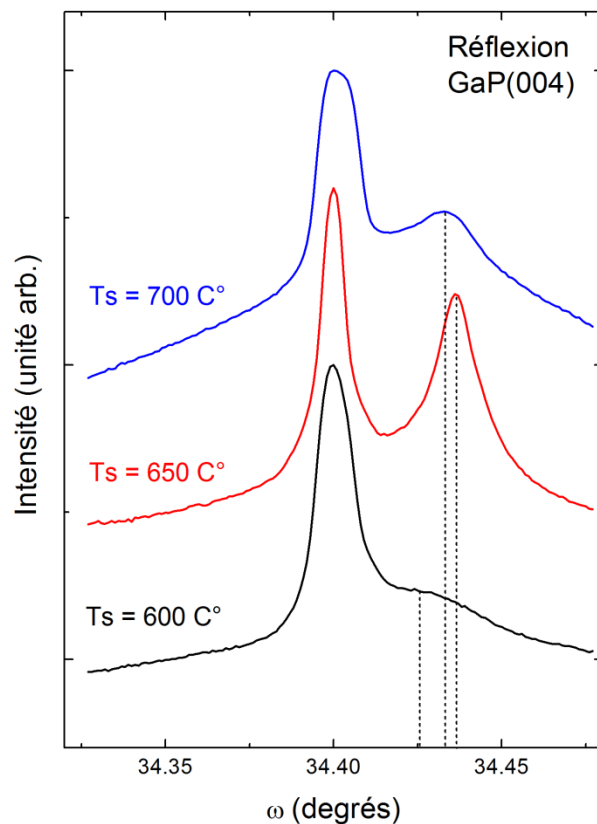


Figure 4-8 Courbes HR-XRD ω - 2θ du plan GaP(004) pour les échantillons obtenus à 600, à 650 et à 700 °C (Échantillon présentés à la Figure 4-6). Les pics centrés à $\omega = 34.40^\circ$ correspondent à ceux du substrat de GaP et les pics déplacés vers la droite correspondent à ceux des couches hétérogènes. L'échelle d'intensité est logarithmique et les courbes ont été déplacées verticalement pour une meilleure visualisation. La ligne pointillée indique la position angulaire du pic associé à la couche de GaP:MnP.

Lors de nos travaux sur l'effet de la température de croissance, nous avons également exploré la croissance de couches à des températures inférieures à 600 °C. Notre objectif était d'obtenir des couches homogènes, sans agrégats, avec une incorporation substitutionnelle d'atomes de Mn. Nous avons vu au Chapitre 2 que l'obtention d'un semi-conducteur magnétique dilué est possible seulement à de faibles températures de croissance. Des températures de croissance élevées induisent la formation d'agrégats dans les couches homogènes. Nous avons donc fait l'hypothèse qu'en réduisant la température de croissance nous pourrions inhiber la formation d'agrégats et ainsi obtenir un semi-conducteur magnétique dilué. En réalité, il s'est

avéré impossible d'obtenir des couches cristallines à des températures inférieures à 600 °C. Nous avons réalisé plusieurs tentatives de dépôt à des températures de croissance situées entre 500 et 550 °C et pour des flux de Mn compris entre 0,0025 à 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$. Dans tous les cas, les couches obtenues sont de piètre qualité, elles adhèrent difficilement à la surface du substrat et présentent une surface très rugueuse. Ceci est observé même pour les couches ayant crû à des flux de Mn très faibles de 0,0025 $\mu\text{mole min}^{-1}$ (400 fois plus faibles que le taux habituel de 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$). Comme nous savons qu'il est possible de faire croître du GaP épitaxial sous les 600 °C, ces résultats nous indiquent que la présence de manganèse affecte suffisamment la surface de croissance ou la microstructure de la matrice pour provoquer une rupture de l'épitaxie (*epitaxial breakdown*).

Il est connu que le phénomène de rupture de l'épitaxie dépend essentiellement de la température de croissance. Par exemple, Bratland *et al.* ont montré que lors de la croissance épitaxiale du germanium par MBE, l'épaisseur de la couche épitaxiale diminue exponentiellement avec la température de croissance [124]. Les auteurs montrent que l'amorphisation de la couche épitaxiale est causée entre autres par la présence de défauts plans sur les facettes {111}. Lors du dépôt, la rugosité de surface augmente et se transforme éventuellement en facettes {111}. Une diminution de la température de croissance augmente la rugosité de surface et favorise l'apparition des facettes. À basse température, les atomes qui arrivent sur les facettes {111} possèdent une moins grande mobilité et peuvent se positionner dans des sites qui ne respectent pas la structure épitaxiale, ce qui occasionne des défauts d'empilements plans. Si la croissance continue, la couche contient éventuellement une très grande quantité de défauts et devient amorphe.

Nous croyons qu'il se produit un phénomène similaire dans les couches de GaP:MnP obtenues à basse température, car plusieurs éléments soutiennent cette hypothèse. D'abord, les images TEM des échantillons fabriqués à 600 °C nous indiquent clairement la présence de défauts plans. Ensuite, nous allons voir au prochain chapitre que ces défauts correspondent à des défauts d'empilement qui croissent sur des facettes GaP{111}. Nous allons aussi montrer que ces facettes sont induites par les agrégats de MnP qui augmentent la rugosité de surface de la matrice de GaP. On peut donc imaginer que la diminution de la température favorise l'apparition des défauts plans dès les premiers instants de la croissance. Dans ce cas, la couche peut rapidement

perdre son caractère épitaxial, devenir amorphe et présenter une morphologie de surface de piètre qualité comme nous l'avons observé.

4.2.1.2 Effet du ratio V/III

Pour compléter notre étude sur les paramètres de croissance, nous avons effectué une caractérisation préliminaire de couches obtenues à différents ratios V/III. La Figure 4-9 présente des mesures de diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD) pour des couches ayant crû à des ratios V/III allant de 40 à 100. Les couches ont crû pendant 15 minutes à une température de 700 °C. Étant donné que le ratio V/III ne devrait pas modifier le taux de croissance, on peut estimer que l'épaisseur de ces couches se situe entre 350 et 400 nm (des mesures TEM seraient nécessaires pour valider cela). Les courbes de diffraction montrent que la différence angulaire $\Delta\theta$ entre les pics de couche et de substrat diminue selon le ratio V/III. À partir de la position angulaire du pic de couche pour la réflexion (004) nous pouvons calculer le paramètre de maille perpendiculaire (a_{\perp}) pour ensuite obtenir la déformation de la couche dans la direction perpendiculaire au plan de croissance pour chaque courbe :

$$e_{\perp} = \frac{|a_{\perp} - a_{GaP}|}{a_{GaP}}$$

Le résultat de ce calcul est présenté dans l'encadré de la Figure 4-9. On constate que la déformation perpendiculaire varie linéairement avec le ratio V/III, ce qui signifie que la déformation de la couche augmente avec la proportion de phosphore dans la chambre de dépôt. Nous avons vu dans la section 4.1.4 du présent chapitre que la déformation perpendiculaire est proportionnelle à la densité d'agrégats lorsqu'on augmente le flux de Mn à température constante. Nous avançons qu'il se produit un phénomène similaire dans les couches ayant crû à différents ratios V/III. En faisant l'hypothèse que la taille des agrégats est la même (ici la température de croissance ne change pas et il semble que ce soit ce paramètre qui influence la taille des agrégats), nous suggérons qu'une augmentation du flux de phosphore à température constante favoriserait l'augmentation de la densité d'agrégats de MnP.

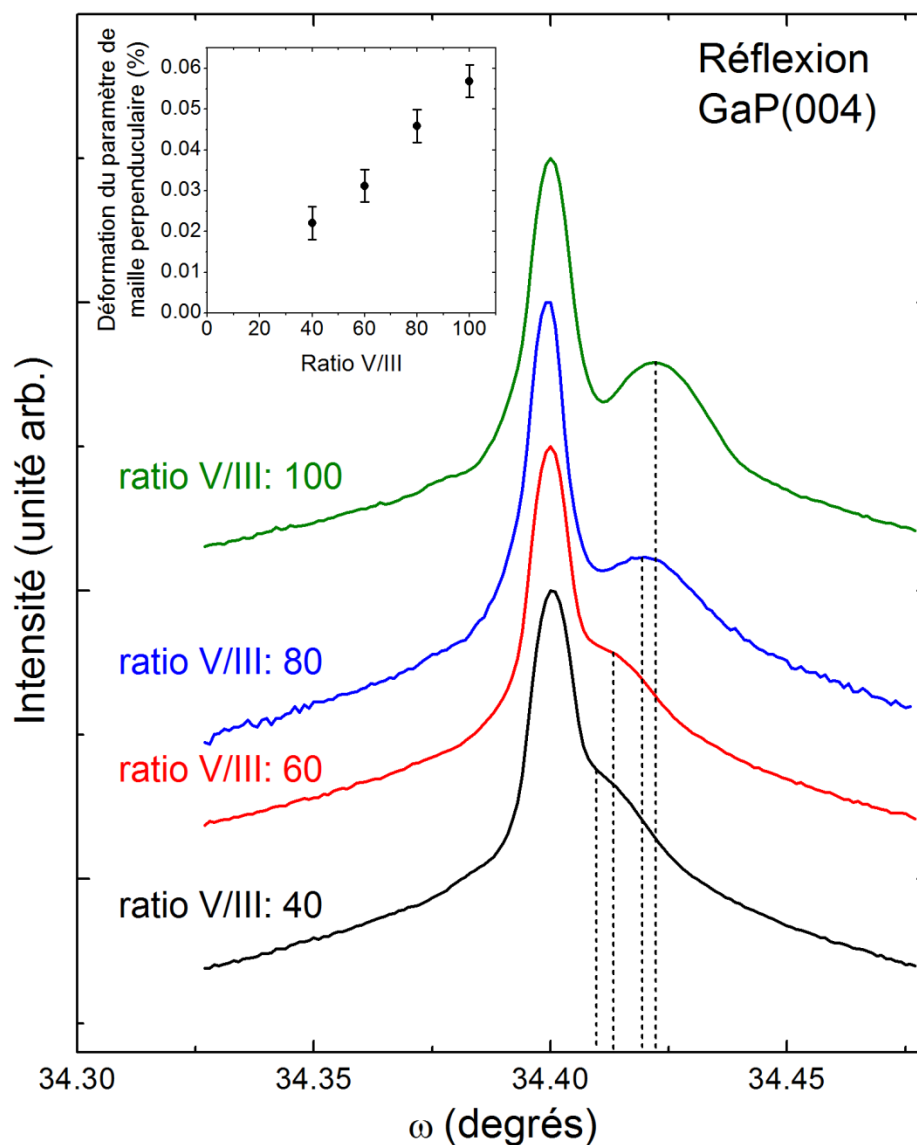


Figure 4-9 Courbes HR-XRD ω -2 θ du plan GaP(004) pour des échantillons obtenus à 700 °C pendant 15 minutes à des ratios V/III de 40, de 60, de 80 et de 100. L'échelle d'intensité est logarithmique et les courbes ont été déplacées verticalement pour une meilleure visualisation. La ligne pointillée indique la position angulaire du pic de la couche GaP:MnP. Encadré : Déformation du paramètre de maille perpendiculaire (dans la direction de croissance) en fonction du ratio V/III.

4.2.2 Couches hétérogènes obtenues sur GaP(011) et GaP(111)

Nos travaux ont également porté sur la croissance et la caractérisation de couches hétérogènes GaP:MnP ayant crû sur des substrats de GaP orientés (011) et (111). Pour bien comprendre la caractérisation structurale associée à ces échantillons, il faut introduire les mesures cartographie tridimensionnelles de l'espace réciproque, ce que nous ferons dans le prochain chapitre. Les résultats obtenus pour ces couches seront donc présentés en détail à la section 5.2. Pour l'instant, nous présenterons les paramètres de croissance des différents échantillons et une description qualitative des couches obtenues.

Nous avons réalisé trois séries d'échantillons : (1) trois dépôts sur GaP(011) à 600, à 650 et à 700 °C pendant une durée de 45 minutes; (2) trois dépôts sur GaP(111)B à 650, à 700 et à 750 °C pendant une durée de 45 minutes; (3) trois dépôts sur GaP(111)B à 600, à 650 et à 700 °C pendant une durée de 15 minutes. Le Tableau 4-3 présente les conditions de croissance pour les échantillons ayant crû sur GaP(011) et GaP(111)B. Les substrats de GaP(011) et GaP(111)B ont été préparés de la même manière que pour les dépôts sur GaP(001) (voir section 3.1). De plus, une couche tampon de GaP d'environ 300 nm d'épaisseur est déposée sur le substrat avant l'introduction de manganèse dans la chambre de dépôt. Des mesures TEM ont été effectuées sur les échantillons *GMP(011)b*, *GMP(111)d* et *GMP(111)e* (voir section 5.2.1). Les images TEM confirment que la couche tampon de GaP est cristalline et sans défauts. Cette observation est importante, car elle indique clairement que nous sommes capables de faire croître une couche de GaP épitaxiale exempte de défauts sur des substrats GaP(011) et GaP(111).

Tableau 4-3 Paramètres de croissance de couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111)B

Orientation du substrat de GaP	Échantillon	Température de croissance	Flux de MCTMn ($\mu\text{mole min}^{-1}$)	Temps du dépôt (min)	Ratio V/III
(011)	<i>GMP(011)a</i>	600 °C	1,00	45	80
	<i>GMP(011)b</i>	650 °C	1,00	45	80
	<i>GMP(011)c</i>	700 °C	1,00	45	80
(111)B	<i>GMP(111)a</i>	650 °C	1,00	45	80
	<i>GMP(111)b</i>	700 °C	1,00	45	80
	<i>GMP(111)c</i>	750 °C	1,00	45	80
	<i>GMP(111)d</i>	600 °C	0,75	15	80
	<i>GMP(111)e</i>	650 °C	0,75	15	80
	<i>GMP(111)f</i>	700 °C	0,75	15	80

4.3 Texture des agrégats

Nous avons discuté dans les chapitres 1 et 2 de l'importance d'étudier la texture des agrégats dans les couches hétérogènes. Les résultats structuraux présentés à la section 4.1 suggèrent fortement que les agrégats adoptent des orientations cristallographiques préférentielles. En effet, l'observation des images TEM de la Figure 4-2 montre clairement que les facettes des agrégats ont des orientations préférentielles. De plus, au moment de la publication de l'article de la section 4.1, notre groupe de recherche travaillait sur la caractérisation magnétique des couches de GaP:MnP [35]. Les résultats de ces travaux indiquent que les propriétés magnétiques des couches dépendent de l'orientation des agrégats. À la lumière de ces résultats, nous avons décidé d'entreprendre une étude permettant de caractériser en détail la texture des couches hétérogènes. Le prochain chapitre portera donc principalement sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre 5 **TEXTURE ET MICROSTRUCTURE DE NANOAGRÉGATS FERROMAGNÉTIQUES DE MNP ENCASTRÉS DANS UNE MATRICE DE GAP**

Nous avons présenté au chapitre précédent les conditions de croissance des couches hétérogènes de GaP:MnP épitaxiées à partir de la phase vapeur aux organométalliques. Les couches obtenues montrent une distribution relativement uniforme d'agrégats de MnP orthorhombique encastrés dans une matrice cristalline de GaP. On y observe clairement que les agrégats possèdent des orientations cristallographiques préférentielles et que selon les paramètres de croissance (notamment la température), la microstructure des couches se modifie considérablement : présence de défauts à 600 et à 700 °C, mais pas à 650 °C, et augmentation de la taille des agrégats en fonction de la température.

Dans le présent chapitre, nous allons approfondir la caractérisation structurale en présentant une étude détaillée de la texture et de la microstructure des couches hétérogènes en relation avec les paramètres de croissance (température, temps de dépôt, orientation du substrat). À partir de la technique de cartographie de l'espace réciproque en 3D et de mesures de microscopie électronique en transmission, nous allons déterminer précisément la configuration de la texture des agrégats. Ces mesures vont permettre de confirmer sans ambiguïté la nature et les orientations cristallographiques des agrégats ferromagnétiques et fournir une description détaillée de la microstructure de la matrice. À partir de ces résultats, nous allons proposer un modèle de croissance qui explique la texture des agrégats et son évolution en fonction des paramètres de croissance (voir section 5.1.3). De plus, nous allons voir que les contraintes élastiques et la configuration des liens pendants à la surface de croissance jouent un rôle prédominant sur la formation initiale des agrégats de MnP et par conséquent sur leurs propriétés structurales.

La première section est un article soumis au *Journal of Applied Physics* (2012) qui présente nos résultats et analyses concernant des couches obtenues à différentes températures (600, 650 et 700 °C) et épaisseurs (de 30 à 1000 nm) sur GaP(001). La deuxième section présente des résultats structuraux supplémentaires obtenus pour des couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111). Les résultats provenant des couches ayant crû sur GaP(001) ont été traités séparément, car pour des raisons d'espace nous ne pouvions présenter tous les résultats dans un seul article.

5.1 Article 2: MnP nanoclusters embedded in GaP epitaxial films grown by organometallic vapor-phase epitaxy: A reciprocal space mapping and transmission electron microscopy study

S. Lambert-Milot, S. Gaudet, C. Lacroix, D. Ménard, R.A. Masut and P. Desjardins

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and

*Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station
Centre-ville, Montreal, Quebec, Canada, H3C 3A7*

C. Lavoie

*IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY 10598, USA and Département de génie
physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada*

Article soumis dans le

Journal of Applied Physics

Soumis le 19 avril 2012

Abstract

Full three dimensional X-ray diffraction reciprocal space maps combined with transmission electron microscopy measurements provide a systematic determination of the texture of GaP epilayers containing embedded MnP nanoclusters grown on GaP(001) by organometallic vapor phase epitaxy. This approach reveals that the texture of the MnP clusters depends on the growth surface morphology and bonding configuration and on the lattice mismatch at the cluster/matrix interfaces during growth. It demonstrates that the orthorhombic MnP nanoclusters are oriented along specific GaP crystallographic directions, forming six well defined families, whose population is influenced by the growth temperature and the film thickness. The clusters principally grow on GaP(001) and GaP{111} facets with a small fraction of clusters nucleating on higher-index GaP{hhl} facets. Most epitaxial alignments share a similar component: the MnP(001) plane (c-axis plane) is parallel to the GaP{110} plane family. Axiotaxial ordering between the MnP clusters and the GaP matrix is also observed. Furthermore, with this systematic approach all phases present in these heterogeneous films can be identified. In particular, traces of hexagonal Mn₂P precipitates have been observed while their formation can be avoided by lowering the growth temperature. Comparing the structural results presented here with magnetic measurement carried out on similar samples confirms that the effective magnetic properties of the heterogeneous layer can be tuned by controlling the texture of the ferromagnetic nanoclusters.

Résumé

Des mesures de cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque et de microscopie électronique en transmission ont été utilisées pour étudier la texture d'épiscouches de GaP:MnP (agrégats de MnP encastrés dans une matrice de GaP) obtenues par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Nous démontrons que les agrégats de MnP sont cristallographiquement orientés par rapport à la matrice de GaP et forment six familles d'orientations précises. La proportion d'agrégats dans chaque famille est déterminée par la température de croissance et l'épaisseur des couches. Nous montrons que la texture des agrégats de MnP dépend de la morphologie de surface de la matrice de GaP pendant le dépôt, du désaccord d'alignement à l'interface agrégat/matrice et de la configuration des liens à la surface de GaP. La germination des agrégats s'effectue principalement sur les facettes GaP(001) et GaP{111}, mais une petite

quantité se forme également sur des facettes d'indices élevés $\text{GaP}\{\text{hhl}\}$. La majorité des familles d'orientations cristallographiques partagent un alignement commun : les plans $\text{MnP}\{001\}$ sont parallèles aux plans $\text{GaP}\{110\}$. Nous rapportons également la présence d'axiotaxie entre les agrégats et la matrice. Les mesures de cartographie de l'espace réciproque indiquent la présence d'agrégats de Mn_2P en petite quantité (5 fois moins que la phase MnP) et qu'il est possible d'éviter leur formation en diminuant la température de croissance. La comparaison entre les résultats structuraux du présent article et ceux obtenus précédemment confirme qu'il est possible d'ajuster les propriétés magnétiques des couches en modifiant l'orientation des agrégats.

5.1.1 Introduction

Transition metal-based nanomagnets embedded in III-V semiconductor layers exhibit enhanced magnetic related properties, such as giant magneto-resistance [13], [16], [19] and giant magneto-optical Kerr and Faraday effects [2], [4], [5], making them potential candidates for novel integrated magneto-electronic and magneto-optoelectronic applications. These heterogeneous structures can be epitaxially grown on semiconductor substrates and generally exhibit ferromagnetism above room temperature.

Most studies have so far focused on manganese pnictides, such as MnP nanoclusters in a GaP matrix (noted $\text{GaP}:\text{MnP}$) [125], $\text{GaAs}:\text{MnAs}$ [49], [58], $\text{GaAs}:\text{MnSb}$ [19], and $\text{InP}:\text{MnP}$ [64], [68]. Bulk MnP is orthorhombic ($a = 5.918 \text{ \AA}$, $b = 5.285 \text{ \AA}$, and $c = 3.172 \text{ \AA}$) [126] whereas MnAs ($a = 3.72 \text{ \AA}$ and $c = 5.72 \text{ \AA}$) [127] and MnSb ($a = 4.128 \text{ \AA}$ and $c = 5.788 \text{ \AA}$) [128] are hexagonal. These structural properties are markedly different from the zincblende structure of the III-V semiconductor host matrix used in these studies ($a_{\text{GaP}} = 5.4505 \text{ \AA}$, $a_{\text{GaAs}} = 5.6533 \text{ \AA}$, $a_{\text{InP}} = 5.8687 \text{ \AA}$). Multiphase (heterogeneous) materials with complex microstructures are therefore to be expected in layers-type materials grown from the vapor phase or prepared by implantation followed by a thermal anneal treatment.

Recent studies in a variety of manganese pnictide films have revealed that the materials properties, in particular its magnetic properties, are highly anisotropic. For instance, investigations on the potential use of MnP for room temperature magnetic refrigeration indicate that the magnitude of the magnetocaloric effect strongly depends on the pnictide crystallographic orientation [22]. Similar results are obtained regarding the transport spin polarization [129] and the magnetotransport properties [130] in MnAs epitaxial thin films grown on GaAs .

Controlling the magnetic response of heterogeneous magnetic semiconductor films depends on the ability to grow the desired magnetic grains and thus on the understanding of the pathways and mechanisms that determine the texture of the magnetic nanoprecipitates embedded within the semiconductor host matrix. In practice, we must identify the magnetic phases present in these heterogeneous structures and determine the size and the crystalline orientations of the nanoclusters as a function of growth conditions.

Recently, we have reported that it is possible to obtain GaP:MnP ferromagnetic semiconductor thin films grown by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE) containing 15-30 nm wide MnP nanoclusters uniformly embedded in a dislocation-free GaP matrix that is fully coherent with the GaP(001) substrate [125]. Angle-dependent ferromagnetic resonance (FMR) spectroscopy and angle dependent magnetometry have revealed that the nanoclusters are crystallographically oriented along specific GaP directions and exhibit high magnetic anisotropy fields [34], [35]. Moreover, it was also found that the distribution of clusters among the different possible crystalline orientations is greatly affected by the film growth temperature [34].

The present investigation was undertaken in order to understand the processes and mechanisms that lead to the formation of the magnetic nanoclusters during continuous growth from the vapor phase. We are particularly interested in understanding the surface reaction pathways leading to the nucleation of the nanoclusters as well as the detailed local epitaxial relationships between the clusters and the matrix. Focusing on Mn-based ferromagnetic nanoclusters embedded in a zincblende-GaP semiconductor matrix (GaP:MnP) grown by OMVPE as a model system, we combine the high-resolution imaging capabilities of transmission electron microscopy measurements and three dimensional (3D) reciprocal space maps to systematically and unambiguously identify the phases present in the materials as well as the microstructure and texture of the hybrid films.

We demonstrate that, within the growth temperature range $600\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, the nanoclusters grow in three different phases (MnP, Mn_2P , and a still unidentified phase) and that the proportion of each phase strongly depends on the growth conditions. The nanoclusters of the predominant orthorhombic MnP phase are crystallographically oriented along specific GaP directions, forming six well defined families, in agreement with previously reported highly anisotropic magnetic properties [34]. We also reveal that the texture of the MnP clusters depends

on the surface morphology of the GaP matrix during growth, the lattice mismatch at the clusters/matrix interfaces, and the bonding configuration of the GaP surface. Hexagonal Mn₂P precipitates are also present in the films, albeit in small quantities. Their formation can be avoided by lowering the growth temperature. We are thus able to show that the methodology presented here can provide a systematic study of the structural properties of heterogeneous materials, an approach which has been lacking so far in the study of this type of materials. We further propose growth strategies to control the orientation configuration of the MnP nanoclusters embedded in a GaP:MnP thin layer.

5.1.2 Experimental procedure

The films were grown on semi-insulating GaP(001) substrates in a low-pressure cold-wall OMVPE reactor equipped with a fast-switching run-vent manifold with minimized dead volume [111] using trimethylgallium (TMGa), tertiarybutylphosphine (TBP), and methyl cyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MCTMn) as precursors, and Pd-purified hydrogen as the carrier gas. The reactor pressure was set at 40 Torr with a total flow rate maintained at 4000 sccm, while the TMGa partial pressure was fixed at 2 mTorr. These experimental conditions provide a nominal growth rate of $\cong 1.2 \mu\text{m h}^{-1}$ for GaP(001) at a growth temperature of 650 °C.

Prior to growth, the substrates were cleaned in acetone, isopropanol, and deionized water, and then chemically etched in a 1:2:2 solution of HNO₃ : HCl : H₂O at 60 °C for 2 minutes. They were then dried with purified N₂ and, immediately after, inserted in the reactor followed by annealing at 700 °C for 10 minutes under a TBP flow in order to obtain an oxide free GaP(001) growth surface. GaP buffer layers, 200-nm thick, were deposited at 700 °C prior to adjusting the substrate temperature for the growth of the GaP:MnP layers. Following the temperature adjustment, MCTMn was added to the gas flow without interrupting the process in order to minimize contamination at the buffer/epilayer interface. All samples discussed in this article were grown at a TBP/TMGa gas flow ratio maintained at 80 while the MTCMn gas flow was adjusted at values of $1.00 \mu\text{mole min}^{-1}$. Tableau 5-1 indicates the growth temperature and epilayers thickness of the samples discussed in this article.

Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) analyses were carried out in a JEOL 2100F microscope equipped with a field-emission electron source operated at 200 kV.

Samples were thinned for TEM observation by conventional mechanical polishing followed by low-angle (4°) Ar ion milling at 5 keV in a Gatan precision ion polishing system. The ion beam energy was gradually reduced to 3 keV during the final stages of thinning to minimize sample damage.

The texture of the films was determined using 3D reciprocal space mapping. The method and the analysis tools are described in details in Ref.[131]. The technique is the equivalent of acquiring a set of x-ray diffraction pole figures for a large range of diffraction angles corresponding to a large range of interplanar distances (d-spacings). Measurements were carried out at the National Synchrotron Light Source (NSLS) (Brookhaven National Laboratory) X20A and X6B beamlines. Si(111) monochromators were used to select the energy of the photon beam ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ with $\Delta E/E = 0.4\%$ on X20A and $\lambda = 1.050 \text{ \AA}$ with $\Delta E/E \sim 0.02\%$ on X6B). The x-ray beam is incident on a surface of about 1 mm^2 , thus probing approximately 10^9 nanoclusters for a 300 nm-thick sample; the measured pole figures are thus statistically representative of the orientation distributions in the samples.

A linear array detector counter was used on X20A and an area detector on X6B. The sample was mounted on a four-circle diffractometer (Schultz geometry). Using linear and area detectors allowed the simultaneously acquisition of pole figures for a continuous array of d-spacing. Pole figures were obtained on X20A (linear detector) by rotating the sample around the axis normal to its surface (ϕ scan) and around the axis formed by the intersection of the sample surface and diffraction plane (χ scan) for a given 2θ angle between the incident and diffracted beams. Following this procedure, a range of pole figures for 2θ values corresponding to the 2θ angular coverage of the detector are acquired simultaneously. Using the area detector on X6B, the pole figures are obtained by a simple ϕ scan. The pole figures were acquired in steps of 1° in χ and ϕ ($0 \leq \chi \leq 85^\circ$ and $0 \leq \phi \leq 200^\circ$) on X20A and in step of 1° in ϕ at $\chi = 45^\circ$ on X6B ($0 \leq \phi \leq 205^\circ$). The scale of the radial axis of the pole figure is linearly proportional to the angle between the surface normal and the observed orientation (χ) while the polar angle (ϕ) corresponds to a rotation around the surface normal. Measurements carried out under the conditions described above using the linear detector on X20A yield a series of 639 pole figures with d-spacing values ranging from 1.516 to 3.101 \AA with a resolution ranging from 0.001 to 0.005 \AA ($\Delta\theta = 0.05^\circ$). Similarly, a set of 2500 pole figures with d-spacing values ranging from

1.75 to 6.0 Å with a resolution varying from 0.001 to 0.003 Å ($\Delta\theta = 0.01^\circ$) can be obtained for each sample using the area detector on X6B. It should be noted here that the selected configuration is optimal for a systematic study of a large portion of reciprocal space, and this is done at the expense of lattice parameter resolution. For this reason, a measurement of inherent strain present in our material will not be addressed here, and will require further measurement refinements.

5.1.3 Results

A series of GaP:MnP samples were grown by OMVPE on (001) oriented GaP substrate, as describe in the previous section, in order to systematically investigate the GaP:MnP film microstructure as a function of thickness and growth temperature (see Tableau 5-1 for sample description, thickness and growth temperature). We first describe the overall microstructure based on TEM results. We then proceed with a detailed identification of the phases present in the samples and with an analysis of the texture of the various phases, including the determination of the local epitaxial relationships between the magnetic nanoclusters and the semiconductor matrix.

5.1.3.1 Overall film microstructure and texture

Figure 5-1 (a-c) show bright field cross-sectional TEM images from nominally 1000-nm-thick samples grown at substrate temperatures T_s of 600, 650, and 700 °C, respectively. TEM micrographs reveal the presence of a relatively uniform ensemble of clusters embedded in a single-crystal matrix. From the TEM measurements we determined that the volume fraction occupied by the nanoclusters are $5 \pm 3 \%$ at $T_s = 600$ °C, $7 \pm 3 \%$ at $T_s = 650$ °C and $4 \pm 2 \%$ at $T_s = 700$ °C. Statistical analysis over 200 clusters also revealed that their size increases with T_s . We present in Tableau 5-1 the average characteristic lengths (small axis and large axis) for these ellipsoidal-like clusters. The moderate increase in cluster size with T_s is consistent with previously reported observations in GaAs:MnAs heterogeneous layers obtained by post-growth annealing [132] and by OMVPE [92]. Parallel electron energy loss spectroscopy measurements carried out in the TEM indicate that the Ga content in the nanoclusters is below the detection limit of the technique (0.5 at.%) [125]. Similarly, no Mn signal was detected in the matrix, which is found to be stoichiometric GaP, although electrical measurements reveal residual p-type doping presumably indicating Mn as a low-level dopant.

Tableau 5-1 Sample description, dimensions of nanoclusters, and phases present as a function of growth parameters. Qualitative assessment is done by group.

Sample ID	T_s (C°)	t (nm)*	Nanocluster dimensions (nm)		XRD peak intensities of the nanocluster phases		
			Average long axis length (L) and standard deviation	Average small axis length (ℓ) and standard deviation	MnP	Mn ₂ P	Unknown phase
GMP(T600)	600	1030±70	25±10	20±7	Strong	Not detected	Not detected
GMP(T650)	650	1100±100	30±11	24±7	Strong	Weak	Weak
GMP(T700)	700	1275±100	40±16	28±11	Strong	Strong	Moderate
GMP(t30)	650	30±5	27±9	17±3	Weak	Moderate	Moderate
GMP(t100)	650	100±10	29±6	25±6	Moderate	Moderate	Moderate
GMP(t300)	650	300±30	31±10	23±8	Strong	Moderate	Moderate

* Uncertainties correspond to the minimum and maximum values as measured by TEM.

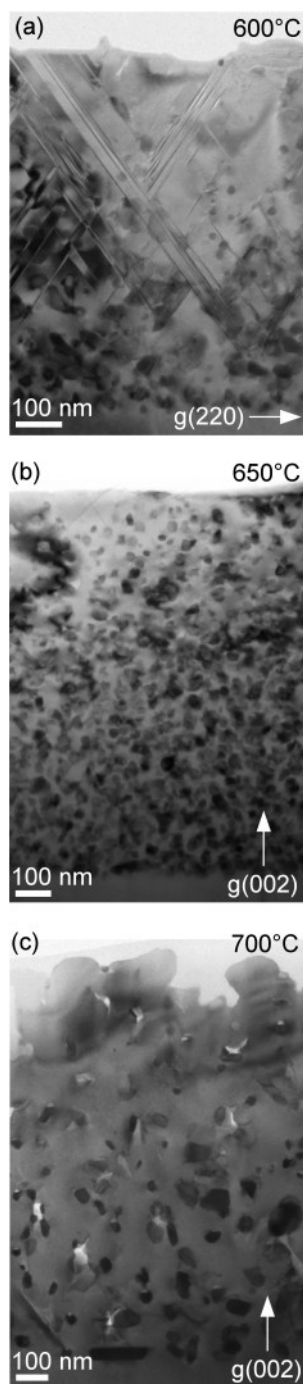


Figure 5-1 Bright-field cross-sectional TEM images, obtained with $g = 220$ or $g = 002$ near (110) (indicated on the figure), from nominally 1000-nm-thick GaP:MnP samples grown at substrate temperatures T_s of (a) 600, (b) 650, and (c) 700 °C (small white arrows indicate the voids as discussed in the text).

The film deposited at $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$ contains a large number of planar defects along GaP{111} planes. Higher magnification images taken from areas near the film/substrate interface reveal that these defects appear at film thicknesses of $\sim 150\text{ nm}$ and originate from the nanoclusters (see section 5.1.3.2 for a detailed analysis). The sample grown at $T_s = 700\text{ }^\circ\text{C}$ exhibits a peculiar microstructure with voids (indicated with small white arrows) having diameters of 50 to 200 nm in the GaP matrix²¹. Images from the sample grown at the intermediate temperature ($T_s = 650\text{ }^\circ\text{C}$) do not reveal the presence of one- or two-dimensional defects in the GaP matrix, this being the main reason to concentrate our study on samples at this growth temperature.

We present in Figure 5-2(a-d) bright-field cross-sectional images from samples with increasing film thicknesses grown at $T_s = 650\text{ }^\circ\text{C}$. Figure 5-2 (a) is indicative of the surface morphology when the first nanoclusters are formed. At this stage of the growth process, the film roughness increases rapidly as facets oriented along GaP{111} develop [Figure 5-2 (b)], presumably due to the presence of the nanoclusters. Micrographs from films grown to larger thicknesses [Figure 5-2 (c-d)] reveal a relatively uniform ensemble of nanoclusters of roughly constant size across the entire thickness. Following the determination of the nature and crystal structure of the nanoclusters in the following paragraphs, we will provide in Section 5.1.3.2 a detailed analysis of these micrographs, including the presentation of local epitaxial relationships between the nanoclusters and the GaP matrix obtained by TEM.

²¹ Great care has been taken to avoid producing defects during TEM sample preparation; at present the unavoidable conclusion seems to be that they are produced during growth

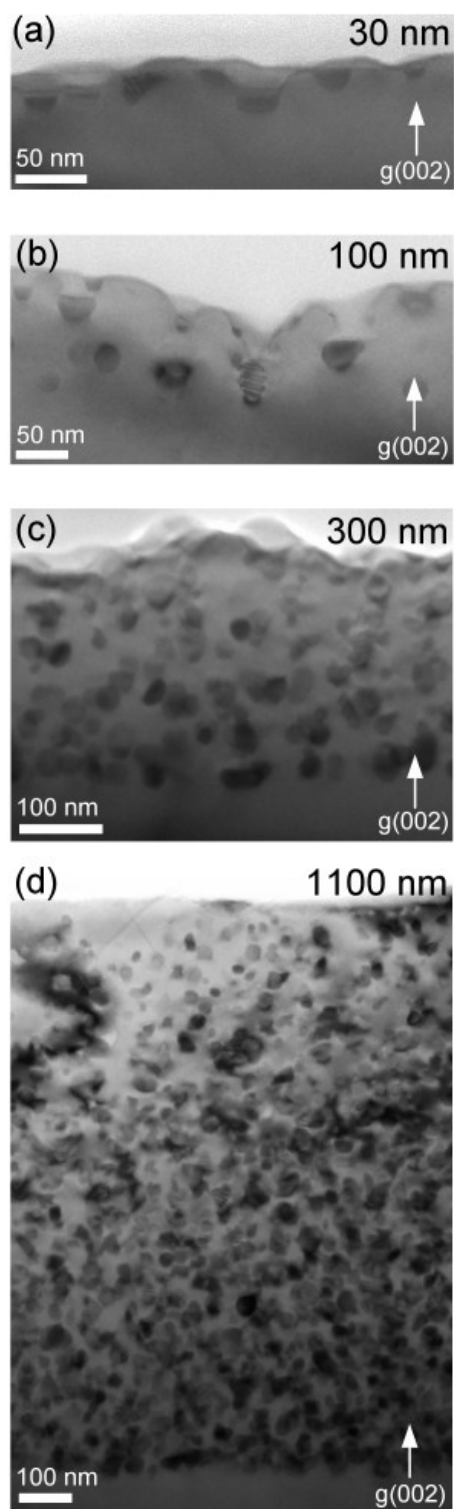


Figure 5-2 Bright-field cross-sectional TEM images, obtained with $g = 002$ near (110) , from GaP:MnP samples grown at $T_s = 650^\circ\text{C}$ with thicknesses t of (a) 30, (b) 100, (c) 300, and (d) 1100 nm.

The identification of the various phases present in these samples is a very challenging task. Indeed, local composition measurements of such nanoclusters by PEELS in TEM are at the limit of the capabilities of the instrumentation, can be influenced by the presence of the matrix, and suffer from poor statistics. Furthermore, for these strongly oriented precipitates, simple XRD scans cannot capture a sufficient number of diffraction peaks to insure proper identification. Pole figures can help resolve these issues, but, in general, we need to know beforehand which pole figures to acquire (which d-spacing values).

A fast and efficient method has recently been developed for measuring large volumes of reciprocal space with sufficient resolution for the task at hand [133]. Indeed, the technique described in section 5.1.3 (voir aussi section 3.3.2) allows for the measurement of a very thick “shell”, centered on the origin, in reciprocal space. These data can then be displayed as a continuous sequence of pole figures which is visualized in the form of a video starting from the center of reciprocal space²². We remark that *all* crystalline features characterized by *any* orientation and *any* d-spacing will be displayed using this approach. This systematic search will then only avoid amorphous inclusions (if there were any). One can then select the specific pole figures which need to be further analyzed to provide the desired structural properties, such as epitaxial relationship between inclusion and matrix.

A pole figure represents the diffracted intensity as a function of the ψ and ϕ angles with respect to the sample normal [defined in Figure 5-3(a)] for a given d-spacing value. As an example, we present in Figure 5-3 (b) a three-dimensional representation as well as a two-dimensional projection of the pole figure at $d = 2.63 \text{ \AA}$ (which corresponds to the lattice spacing for the MnP(020) plane) obtained from the 1100-nm-thick sample grown at $T_s = 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Any particular point in the pole figure represents a specific orientation of the planes probed [in this case MnP(020)]. The measurement of a high diffracted intensity at a particular orientation (ψ , ϕ) indicates that a large volume of grains are oriented in this particular direction. The scale of the radial axis (indicated by the black arrow from $\psi = 0^\circ$ to $\psi = 90^\circ$) of the pole figure is linearly proportional to the angle between the surface normal and the observed orientation ψ , while the

²² Ces vidéos sont disponibles à l’adresse <http://code.google.com/p/xrd-texture/downloads/list> (voir fichier Video pole figure - GaP-MnP samples.zip).

polar angle φ corresponds to a rotation around the surface normal. For illustrative purposes, we have also juxtaposed (in black) on Figure 5-3 (b) the angular positions for the main planes of the GaP(001) substrate.²³ These poles serve as references in determining the orientation relationships of the nanoclusters with respect to the GaP matrix. For the case illustrated in Figure 5-3 (b), it is apparent that the MnP(010) normal is parallel to the GaP($1\bar{1}1$) normal.

As indicated above, X-ray diffraction three-dimensional (3D) reciprocal space maps were measured in order to systematically identify all phases present in the nanostructured films and to determine their texture. Measurements were carried out on each sample following the procedure described in section 5.1.3 (voir aussi section 3.3.2).

Figure 5-4 presents eight pole figures extracted from a video of 639 pole figures (available online) measured from the 1100-nm-thick sample grown at $T_s = 650^\circ\text{C}$. These pole figures were selected because they exhibit significant diffraction features originating from materials other than the GaP substrate. The pole figures are plotted on a logarithmic intensity color scale. Two types of features can be identified in Figure 5-4: relatively intense *spots* corresponding to *epitaxially*-aligned grains and portions of *circles* centered around $\psi = 90^\circ$ and $\varphi = 0, 90, 180$, and 270° indicative of an *axiotaxial* texture. As explained in Ref.[134], axiotaxy, a type of texture characterized by the alignment of planes between the nanoclusters and the matrix that share the same interplanar spacing, manifests itself as a fiber texture (circles) lying off-normal to interface with the fiber axis perpendicular to the planes that are aligned. The diameters of the circles depend on the angle between the planes that are aligned at the interface and those that diffract for the pole figure under investigation. A full axiotaxial texture would render visible larger arcs of circles that are apparent in these figures.

²³ It is well-known that in III-V compounds not all 8 planes in the $\{111\}$ family are equivalent. The GaP $\{111\}$ -A family [comprising (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($1\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}1\bar{1}$)] planes are Ga-terminated whereas GaP $\{111\}$ -B ([comprising ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($11\bar{1}$), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$)]) are P-terminated.

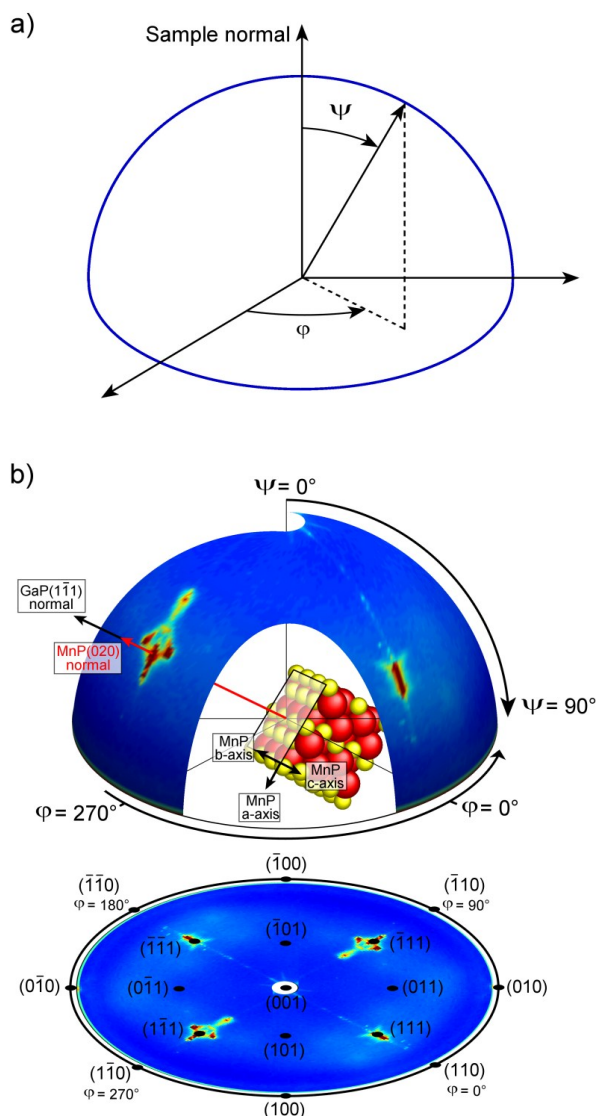


Figure 5-3 (a) Schematic representation of a pole figure defining the angles ψ and ϕ in the sample referential. (b) Construction of an X-ray diffraction pole figure using the MnP(020) ($d_{020} = 2.63 \text{ \AA}$) pole figure as an example. For illustrative purposes, we show the orientation of an orthorhombic-MnP lattice when the MnP(020) plane is parallel to the GaP(111) plane. The black spots on the pole figure indicate the angular position of the main low-index poles of the GaP(001) substrate.

The precise identification of the phases and of the texture components in a sample involves (i) the determination of the d-spacing values for all measured diffraction peaks and (ii) the analysis of the structure geometry in order to ensure that the angular relationships for the

material's crystal structure are respected. The objective is to find an orientation or a set of orientations that matches not only the position of all diffraction peaks but also their expected intensity ratio.²⁴

An analysis of the entire pole figure dataset from the sample in Figure 5-4 reveals the presence of three phases in addition to the zincblende GaP matrix: orthorhombic MnP ($a = 5.918 \text{ \AA}$, $b = 5.258 \text{ \AA}$, and $c = 3.172 \text{ \AA}$ – compatible with JCPDS #78-0029 – Ref. [126], [135]), hexagonal Mn_2P ($a = 6.059 \text{ \AA}$ and $c = 3.440 \text{ \AA}$ – JCPDS #30-0823 – Ref. [136]), and an unknown phase. Despite the extensiveness of the data set, the third phase remains unidentified. From the d-spacing values and angular relationships, we can rule out all known Mn-P and Mn-Ga binary compounds and alloys. The small number of diffraction peaks for this phase points towards a high-symmetry cubic or hexagonal structure. The broadening of the peaks for these three phases arises from the small size of the nanoclusters. We also observed that the peak intensities of the third phase (see Tableau 5-1) and the texture patterns (Figure 5-4) are to similar the Mn_2P phase, which suggest that this third phase may be a strained (or distorted) phase of the known phase Mn_2P . Further work is still needed to confirm this hypothesis.

²⁴ The fitting capabilities of the software package (Ref.[133]) developed when perfecting this reciprocal space measurement technique facilitates the analysis by allowing the simultaneous display of the expected diffraction peaks on the various pole figures.

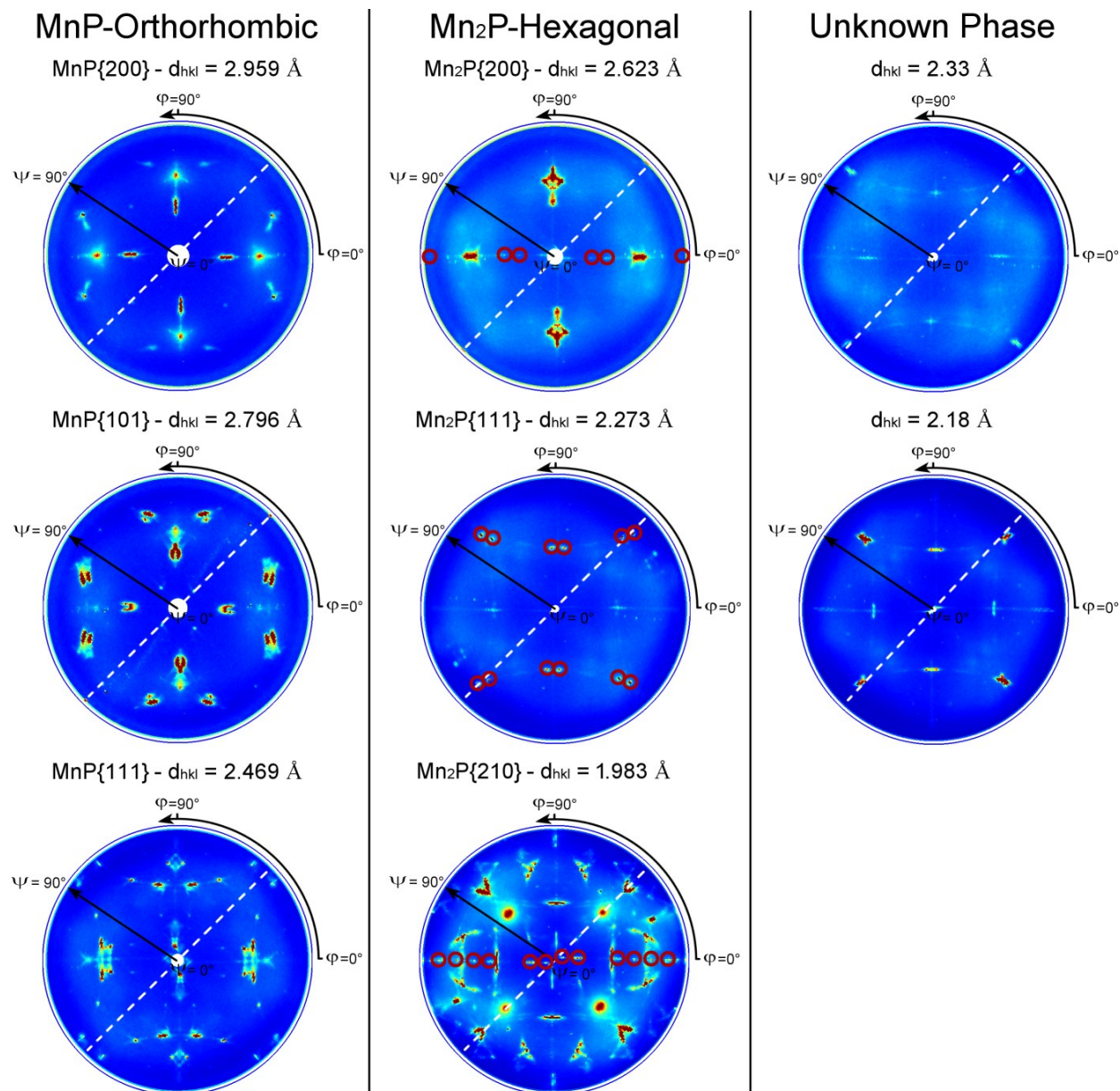


Figure 5-4 A selection of pole figures extracted from the 3D reciprocal space mapping of the 1100 nm-thick sample grown at $T_s = 650^\circ\text{C}$ (linear detector). Each pole figure represents the diffracted intensity over a small d-spacing range centered on the d_{hkl} value indicated in the figure. The data below the white dashed line correspond to the direct measurements whereas the top portion of the images was reconstructed using symmetry arguments. The superposed red circles indicate the calculated projections corresponding to the Mn₂P-hexagonal phase.

The d-spacing values measured on the pole figures are indicated in Tableau 5-2 and the deduced texture components and epitaxial relationships for the MnP clusters are indicated in Tableau 5-3 (detail in section 5.1.3.2). The planes that are underlined are visible in the selected pole figures depicted in Figure 5-4. As an example, we present the complete procedure used to fit an epitaxial texture for the Mn₂P phase in Figure 5-4. Based on a plausible hypothesis for the nature of the phase (Mn₂P-Hexagonal in this case), we select a feature corresponding to a specific (hkl) (in this case (200)) and we determine the position for all other features based on the assumed crystal structure. Figure 5-4 (central panel) shows a perfect agreement between the measured and simulated (marked with a red circle) data for all pole figures. From the position of the GaP planes, we can thus deduce the orientation relationships between the nanoclusters and the matrix. For this particular example, we obtain Mn₂P(200)||GaP($\bar{1}\bar{1}2$) and Mn₂P(002)||GaP($\bar{1}10$) [a rotation of 180° on ϕ leads to the equivalent orientation relationship: Mn₂P(200)||GaP(112) and Mn₂P(002)||GaP($\bar{1}10$)]. All features were indexed following this procedure and the results for the MnP clusters are summarized in Tableau 5-3.²⁵

A similar procedure was applied to identify the phases present in each sample and to determine their texture components. The results, summarized in Tableau 5-1 and Tableau 5-2, indicate that Mn₂P is mostly present at the beginning of the growth while MnP peaks grow with increasing film thickness, except for growth at 700 °C. Secondly, decreasing the growth temperatures eventually eliminates both Mn₂P and the unknown phase. MnP is present in all films, independent of thickness and growth temperature. From the MnP{101}/Mn₂P{111} integrated intensity ratio and taking into account the structure factor, the plane multiplicity as well as the measurement geometry, we estimate that the volume fraction for MnP and Mn₂P are $91 \pm 5 \%$ and $9 \pm 5 \%$, respectively, in the 1100-nm-thick sample grown at $T_s = 650$ °C. In the 300 nm sample grown at $T_s = 650$ °C, these values become $85 \pm 10 \%$ and $15 \pm 10 \%$. This observation is consistent with the lower enthalpy of formation of MnP compared to that of Mn₂P [137].

²⁵ Signals from different phases may overlap for some d-spacing values. Having access to the full set of reciprocal data (d values and angular relationships) is essential for making appropriate phase identifications.

Tableau 5-2 Identification of the diffraction peaks for each phase observed in the pole figures video from the 1100 nm-thick sample grown at 650 °C, comprising a region of reciprocal space spanning (d_{hkl} values from 3.101 to 1.516 Å).

Structural phase	Crystallographic planes with corresponding d-spacing (Å) in parenthesis
MnP-Orthorhombic	<u>{200}</u> (2.959) - <u>{101}</u> (2.796) - {020}(2.629) - {210}(2.579)
	<u>{111}</u> (2.469) - {120}(2.403) - {021}(2.024) - {211}(2.000)
	{220}(1.965) - {121}(1.915) - {310}(1.847) - {130}(1.681)
	{301}(1.675) - {221}(1.671) - {311}(1.596) - {002}(1.586)
	{320}(1.578)
Mn ₂ P-Hexagonal (or Mn _{5.64} P ₂)	{110}(3.030) - {101}(2.877) - <u>{200}</u> (2.623) - <u>{111}</u> (2.273)
	{201}(2.086) - <u>{210}</u> (1.983) - {300}(1.748) - {002}(1.719)
GaP-Zincblende	{111}(3.147) - {220}(1.927) - {311}(1.643)
Unknown phase	<u>{hkl}</u> (2.33) - <u>{hkl}</u> (2.18)

The planes underlined are those present in Figure 5-4

5.1.3.2 Texture of MnP nanoclusters and local epitaxial relationships at MnP/GaP interfaces

Most nanoclusters present in the GaP:MnP films are MnP. Since the magnetic properties of this compound are highly anisotropic, it is crucial for applications to determine precisely the orientation distribution of the nanoclusters and to devise growth strategies for controlling their texture.

Figure 5-5 presents pole figures from the 1100 nm-thick sample grown at $T_s = 650^\circ\text{C}$ for d-spacing values corresponding to the $\text{MnP}\{020\}$ ($d_{020} = 2.63 \text{ \AA}$) and $\text{MnP}\{211\}$ ($d_{221} = 2.00 \text{ \AA}$) planes. We observe the presence of several bright spots corresponding to epitaxial textures as well as axiotaxial rings. Based on the entire set of pole figures, we identify six main orientation families for the MnP nanoclusters. These families are labeled as follows in Figure 5-5: red circle, blue square, green vertical line/purple backslash/orange forward slash, green/orange/purple dots, green/orange/purple diamonds, and straight/inverted yellow triangles. The orientation relationships for each family are detailed in Tableau 5-3.²⁶ It is critically important to insist on the fact that diffraction peaks must fit not only one but *all* pole figures self-consistently when identifying a texture component.

²⁶ The green line, purple backslash and orange forward slash orientations are crystallographically equivalent (as is the case for the dot and diamond families). We chose to classify them into three different "colors" since they appear at different angular positions on the pole figures. Moreover, this separation explicitly shows the three-fold symmetry of the texture components.

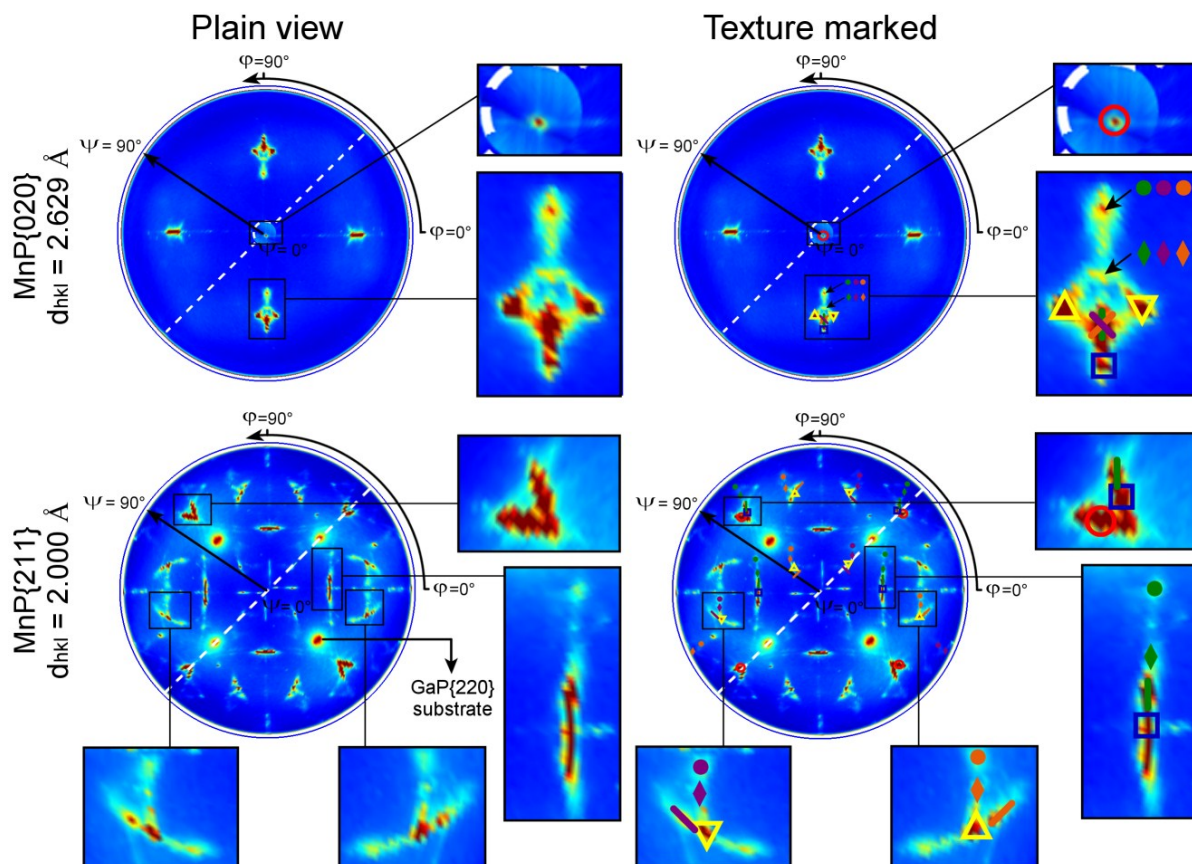















Figure 5-5 X-ray diffraction pole figures from the 1100 nm-thick sample grown at $T_s = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (linear detector) for d-spacing values corresponding to the $\text{MnP}\{020\}$ ($d_{020} = 2.63\text{ }\text{\AA}$) and $\text{MnP}\{211\}$ ($d_{221} = 2.00\text{ }\text{\AA}$) planes. The left panel presents the data whereas the texture components are indicated with symbols (defined in Tableau 5-3) on the right-side images. The data below the white dashed line correspond to the direct measurements whereas the top portion of the images were reconstructed using symmetry arguments. The center of the $\text{MnP}\{020\}$ pole figure was not measured directly during the linear detector scan and was added from a separate measurement carried out using the area detector. The large bright spots with 4-fold symmetry visible on the $\text{MnP}\{211\}$ pole figure correspond to the tails of the $\text{GaP}(220)$ substrate peak ($d_{\text{GaP}(220)} = 1.92\text{ }\text{\AA}$).

Tableau 5-3 MnP/GaP orientation relationships for the various texture components.

Label	Symbol in Figure 5-5	Orientation relationships*	Facet planes**
Red circle		MnP(010) GaP(001) and MnP(001) GaP(110) MnP(010) GaP(001) and MnP(001) GaP($\bar{1}10$) MnP(010) GaP(001) and MnP(001) GaP($\bar{1}\bar{1}0$) MnP(010) GaP(001) and MnP(001) GaP($\bar{1}\bar{1}0$)	GaP(001) GaP{011}, GaP{111}
Blue square		MnP(110) GaP($1\bar{1}4$) and MnP(001) GaP(110) MnP(110) GaP($\bar{1}14$) and MnP(001) GaP(110) MnP(110) GaP(114) and MnP(001) GaP($\bar{1}10$) MnP(110) GaP($\bar{1}\bar{1}4$) and MnP(001) GaP($\bar{1}10$)	GaP{114} GaP{331}
Green vertical line		MnP(010) GaP($1\bar{1}1$) and MnP(001) GaP(110) MnP(010) GaP($\bar{1}11$) and MnP(001) GaP(110) MnP(010) GaP(111) and MnP(001) GaP($\bar{1}10$) MnP(010) GaP($\bar{1}\bar{1}1$) and MnP(001) GaP($\bar{1}10$)	GaP{111}
Purple backslash		MnP(010) GaP($1\bar{1}1$) and MnP(001) GaP($\bar{1}01$) MnP(010) GaP(111) and MnP(001) GaP($\bar{1}01$) MnP(010) GaP($\bar{1}11$) and MnP(001) GaP(101) MnP(010) GaP($\bar{1}\bar{1}1$) and MnP(001) GaP(101)	GaP{111}
Orange forward slash		MnP(010) GaP($1\bar{1}1$) and MnP(001) GaP(011) MnP(010) GaP($\bar{1}11$) and MnP(001) GaP(011) MnP(010) GaP($\bar{1}11$) and MnP(001) GaP($0\bar{1}1$) MnP(010) GaP(111) and MnP(001) GaP($0\bar{1}1$)	GaP{111}
Green dot		MnP(010) GaP($1\bar{1}2$) and MnP(001) GaP(110) MnP(010) GaP($\bar{1}12$) and MnP(001) GaP(110)	GaP{111}
Orange dot		MnP(010) GaP($1\bar{1}2$) and MnP(101) GaP($\bar{1}11$) MnP(010) GaP($\bar{1}12$) and MnP(101) GaP($\bar{1}11$)	GaP{111}
Purple dot		MnP(010) GaP($1\bar{1}2$) and MnP($\bar{1}01$) GaP($\bar{1}11$) MnP(010) GaP($\bar{1}12$) and MnP($\bar{1}01$) GaP($\bar{1}11$)	GaP{111}
Green diamond		MnP(010) GaP($3\bar{3}4$) and MnP(001) GaP(110) MnP(010) GaP($\bar{3}34$) and MnP(001) GaP(110)	-
Orange diamond		MnP(010) GaP($3\bar{3}4$) and MnP($1\bar{2}1$) GaP($\bar{1}10$) MnP(010) GaP($\bar{3}34$) and MnP(121) GaP($\bar{1}10$)	-
Purple diamond		MnP(010) GaP($3\bar{3}4$) and MnP($\bar{1}21$) GaP($\bar{1}10$) MnP(010) GaP($\bar{3}34$) and MnP($\bar{1}21$) GaP($\bar{1}10$)	-
Yellow triangle		MnP(520) GaP($\bar{1}\bar{1}1$), MnP($\bar{2}10$) GaP(100) and MnP(001) GaP(011) MnP(520) GaP($\bar{1}\bar{1}1$), MnP($\bar{2}10$) GaP(010) and MnP(001) GaP($\bar{1}0\bar{1}$)	-
Inverted yellow triangle		MnP(520) GaP(111), MnP($\bar{2}10$) GaP($0\bar{1}0$) and MnP(001) GaP($10\bar{1}$) MnP(520) GaP(111), MnP($\bar{2}10$) GaP($\bar{1}00$) and MnP(001) GaP($0\bar{1}1$)	-

* Larger font size indicates the specific orientation marked by the symbol on Figure 5-5. Smaller font corresponds to symmetric orientation relationships.

** The planes shown in larger font are the dominant facet planes, while those in small font correspond to the other facet planes observed in the TEM micrograph on Figure 5-6.

While allowing the systematic determination of the orientations of the nanoclusters within the GaP matrix (the texture components), it is important to note that these pole figure measurements do not provide direct information on the nanocluster/matrix interfaces, which requires complementary information of a local nature. We found out that the key to identify the structural relationships at these interfaces resides in obtaining TEM images from nanoclusters that are not totally embedded in the GaP matrix. Indeed, for clusters that are completely buried in the matrix, the contrast in HR-TEM images will either be a superposition of the two crystal structures or be dominated by the matrix, making practically impossible the identification of the MnP orientation. Figure 5-6(a-c) presents high-resolution TEM bright-field images of nanoclusters in some of the orientations described above (red circle, blue square and green dot, respectively), taken from a 100-nm-thick film grown at $T_s = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. In all cases, the nanocluster orientations were confirmed by indexing selected-area electron diffraction patterns.²⁷

These images permit a direct observation of the facet planes (the plane that defines the interface between the matrix and the cluster). Since the orientation of the GaP matrix is known, the determination of the GaP facet planes from TEM images is relatively straightforward. For the MnP orientation depicted by red circles, Figure 5-6 (a) reveals that the three GaP facets are GaP(001), GaP($1\bar{1}1$) and GaP($1\bar{1}0$). Similarly, the blue square orientation is characterized by GaP($\bar{3}31$) and GaP($1\bar{1}4$) facet planes (Figure 5-6 (b)) whereas the texture component identified by the green dots exhibits GaP($1\bar{1}1$) planes (Figure 5-6 (c)). In order to determine the facet planes for the other orientations, we investigate the 100-nm-thick sample grown at $T_s = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (corresponding to the sample in Figure 5-2(b)). MnP nanoclusters, indicated by white arrows in the high-magnification image in Figure 5-6(d), clearly appear to grow on GaP{111} facet planes. These orientations are consistent with the texture components labeled as green vertical line/purple backslash/orange forward slash and green/purple/orange dots in the analysis of the MnP pole figures. We will come back to this hypothesis later in this section.

²⁷ Voir annexe 1 de la thèse.

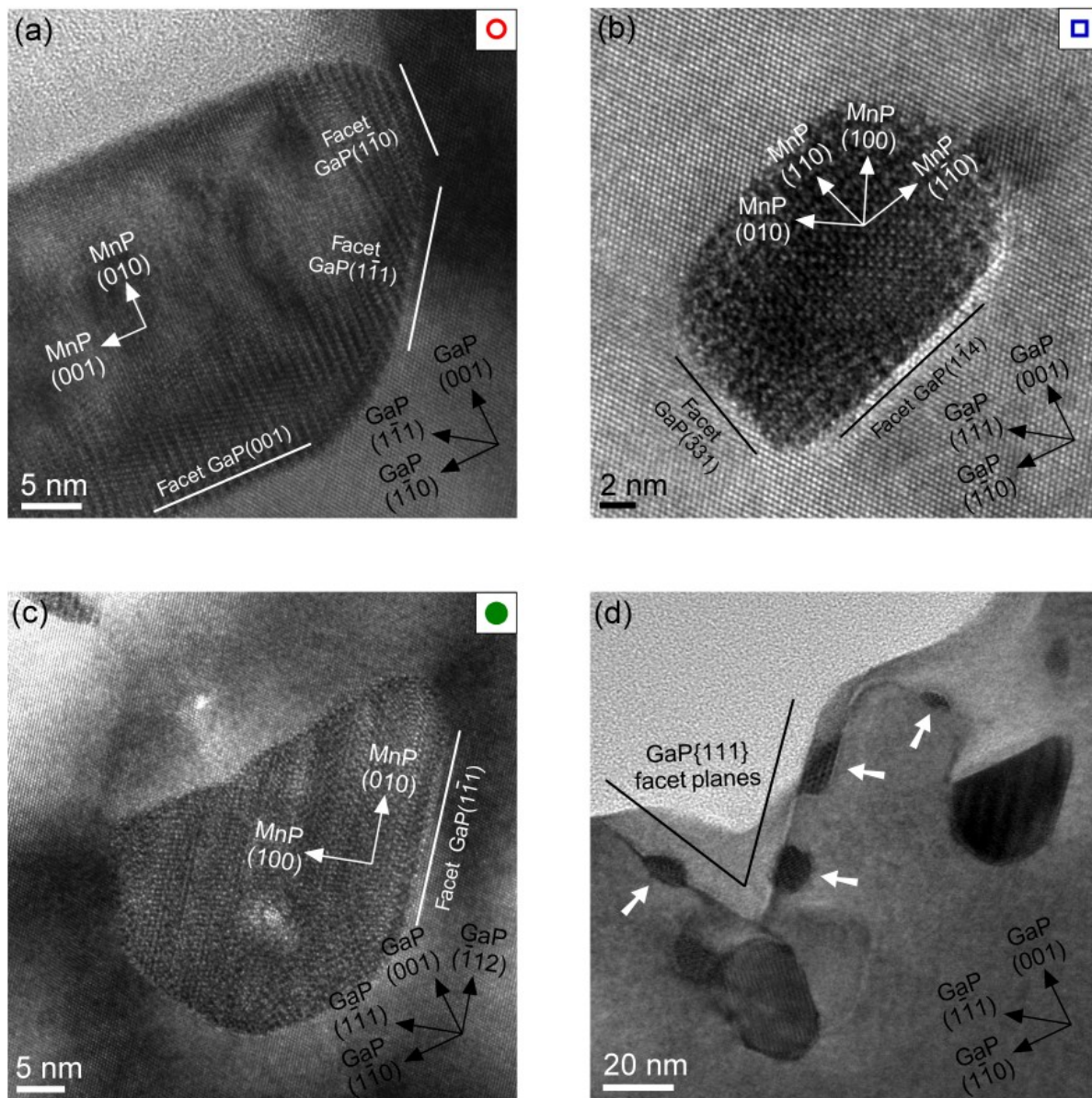


Figure 5-6 High magnification bright-field TEM image taken at the (110) zone axis from the GaP:MnP 100 nm-thick sample grown at 650 °C. (a) Image of a MnP cluster with the red circle orientation (b) Image of a MnP cluster with the blue square orientation (c) Image of a MnP cluster with the green dot orientation (d) Image of a typical region which exhibit GaP{111} facets. White arrows in (d) indicate MnP clusters growing on the GaP{111} facets.

Combining the pole figure and TEM results, we can then establish the orientation relationships at each MnP/GaP interface, for all texture components. Our findings are

summarized in Tableau 5-3 as well as in three-dimensional schematics in Figure 5-7. The MnP and GaP lattice orientations are deduced from reciprocal space measurements while the interfacial plane corresponds to the dominant facet plane identified by TEM. For example, the first family of MnP nanoclusters, identified by the red circles in the pole figures, are primarily bordered by GaP(001) planes followed by GaP($\bar{1}\bar{1}1$) and GaP($\bar{1}\bar{1}0$) facets. We deduce the local epitaxial relationships MnP(010)||GaP(001) and MnP(001)||GaP(110).

The clusters with the blue square orientation are primarily bordered by the GaP{114} facet plane. The clusters identified by green vertical line/purple backslash/orange forward slash are symmetrically equivalent, arising from a 60°-rotation around the MnP(010) normal, which is parallel to GaP{111} planes. Those MnP clusters share the six-fold symmetry of the GaP{111} facet surfaces. The six-fold symmetry of the MnP(010) normal is also observed for clusters identified by green/purple/orange dots. As the MnP structure can be described as a quasi-hexagonal structure (the MnP(010) corresponding to the hexagonal c-axis in this representation), the purple and orange orientations correspond to “quasi-equivalent” orientations from the six-folds symmetry of the hexagonal c-axis. However, because MnP has an orthorhombic Bravais lattice, the orange/purple dot orientations are not strictly equivalent to the green dot orientation. Finally, we were unable to obtain definitive TEM images from the clusters identified by diamonds and triangles; the results on the facet planes are thus limited. The schematic representations in Figure 5-7 are thus based on reasonable hypothesis derived from known information about the texture. We propose that the clusters identified by the green diamonds have GaP($\bar{3}\bar{3}4$) or GaP{ $\bar{2}23$ } facet planes since the crystallographic orientation suggest the alignment MnP(010)||GaP($\bar{3}\bar{3}4$). Also, clusters labeled with purple and orange diamonds are related by the six-fold symmetry of the MnP(010) axis, similar to the clusters labeled with dots described above. The orientations labeled with triangles can be viewed as small deviations from the purple backslash and orange forward slash orientations as revealed in the close-ups in Figure 5-5 that show slight deviations compared to those orientations. An analysis of the observed angular relationships indicated that this deviation corresponds to a tilt of the MnP(010) normal towards GaP($\bar{2}\bar{1}1$) and GaP(121) normals. The alignment between MnP(001) and GaP(011) [or GaP($10\bar{1}$)] is preserved, and we suggest, as indicated in Figure 5-7, that MnP(520)||GaP($\bar{1}\bar{1}1$) or MnP($\bar{2}\bar{1}0$)||GaP(100) complete the orientation relationships.

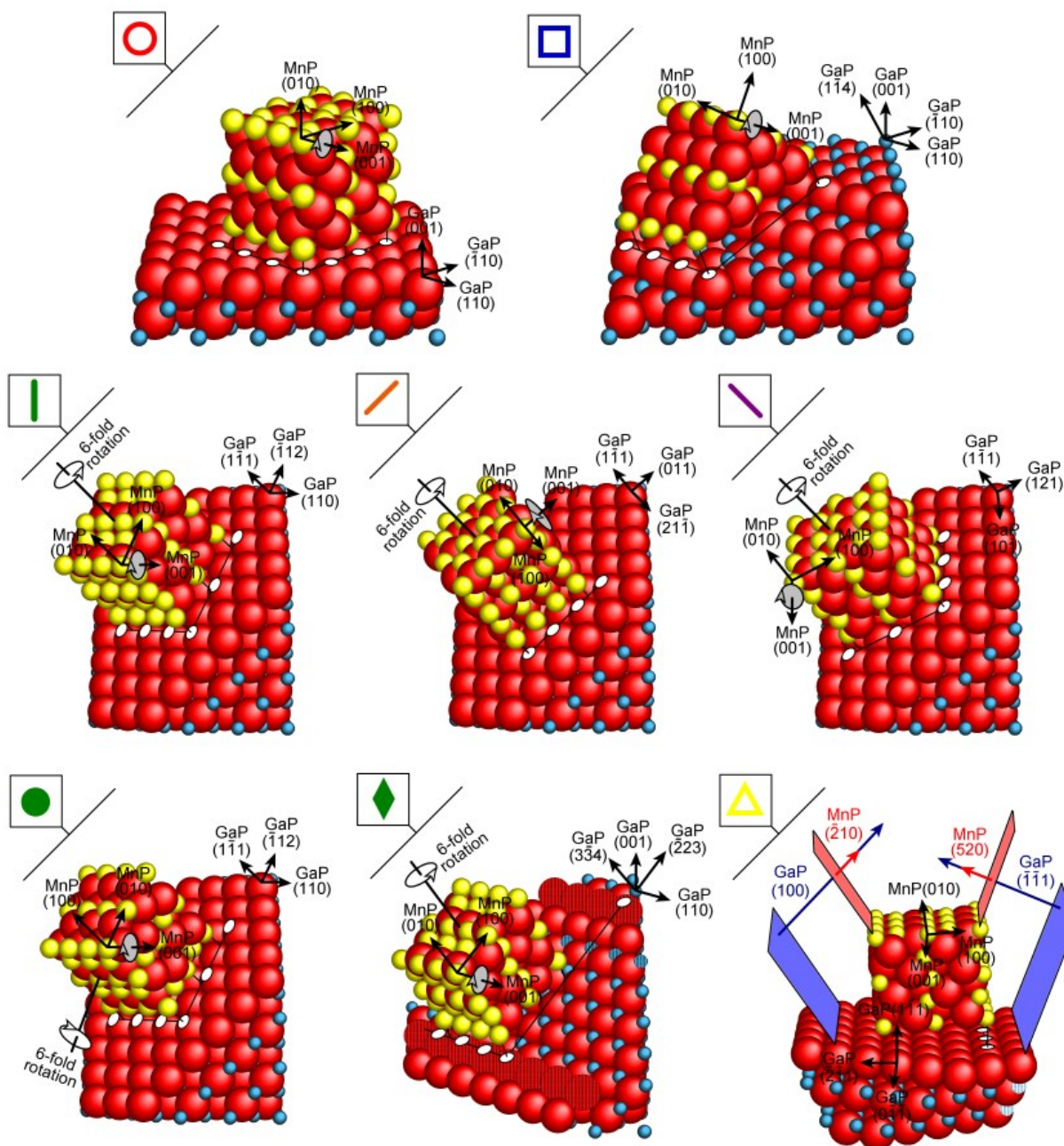


Figure 5-7 Three dimensional schematic representations of the local epitaxial relationships at the MnP/GaP interfaces for the main family orientations identified in Tableau 5-3. P “atoms” are depicted in red, Ga in blue, and Mn in yellow. The interfaces between the two lattices were identified by TEM (except for the green diamond and yellow triangle orientations for which no decisive TEM data could be obtained). White circle arrows indicate rotational symmetry axes, while grey circle arrows identify axes of axiotaxy observed in reciprocal space maps.

A careful examination of Tableau 5-3 and Figure 5-7 reveals that most epitaxial alignments share a common orientation relationship, $\text{MnP}\{001\} \parallel \text{GaP}\{110\}$, which indicates that the alignment between the MnP cluster and the GaP matrix depends primarily on the alignment of the $\text{MnP}\{001\}$ with $\text{GaP}\{110\}$ planes. Considering the larger thermal expansion coefficient of MnP compared to GaP [MnP : $\alpha_a = 2.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 2.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_c = -2.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ at 300 K (Ref. [120]) and GaP : $\alpha_a = 5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 300 K (Ref. [119])], we find that every fifth $\text{MnP}\{001\}$ plane coincides with every fourth $\text{GaP}\{110\}$ plane within 0.6% at the growth temperature of $T_s = 650^\circ\text{C}$. This estimated lattice mismatch is sufficiently small to allow the semi-coherent epitaxial growth of MnP clusters in the GaP matrix with the indicated crystallographic plane alignments. Following cooling to room temperature, the estimated mismatch increases to 2.9% (the MnP clusters are under a tensile strain).

In addition to the bright spots corresponding to epitaxial textures, we also observe portions of circles in the MnP pole figures (Figure 5-5). As mentioned previously, this is the signature of axiotaxial alignments in which planes are aligned at the interface. Figure 5-8(a) presents the experimental $\text{MnP}\{211\}$ pole figure (GMP(T650) sample) on which we superimpose calculated full axiotaxial rings for an alignment between the $\text{MnP}\{001\}$ and $\text{GaP}\{110\}$ planes (i.e rotation around the $\text{MnP}\{001\}$ normal, which is parallel to the $\text{GaP}\{110\}$ normal). The close up shown in the right-side panel of Figure 5-8(a) reveals the presence of a low intensity ring (almost vertical), labeled A, which extends for 180° . This ring represents the rotation of the cluster families that share the $\text{MnP}\{001\} \parallel \text{GaP}\{110\}$, i.e. those identified previously with the red circle, the blue square, the green vertical line/purple backslash/orange forward slash, the green dot, and the green diamond. The effect of this rotation around the $\text{GaP}\{110\}$ normal is depicted in Figure 5-7 (gray circle arrow) for the various texture components. A more detailed representation is presented in Figure 5-8 (b), using the spherical representation of the $\text{MnP}(211)$ pole figure, for the case of MnP clusters having the $\text{MnP}(001)$ plane parallel to $\text{GaP}(110)$. The low-intensity line in the pole figure data features bright spots arising from epitaxial alignments of the following orientation families: blue square, green line, green diamond, green dot and the red circle. The fact that the intensity of the epitaxial spots is higher than that of the axiotaxial line indicates that epitaxial alignments are preferred by the MnP clusters. This is expected as axiotaxy represent alignment with matching in only one direction at the interface while epitaxy implies matching in two directions.

We also observe in the right-hand side of Figure 5-8 (a) the intensity distribution associated with the partial axiotaxial alignment of the purple backslash, orange forward slash and the yellow triangle families (labeled as B). Here, instead of full circles, only arc segments are observed in our pole figures. This is probably because for those orientations there is a slightly better alignment at the interface in the direction parallel to those planes.

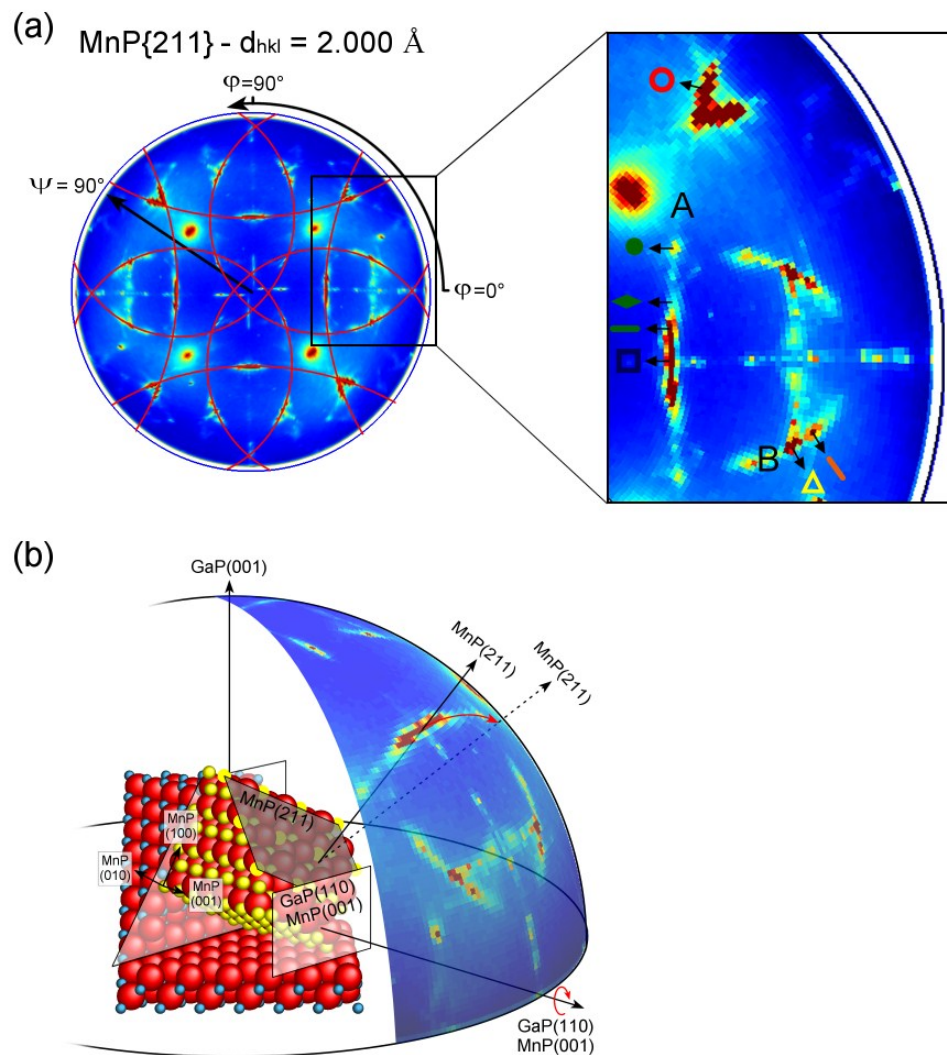


Figure 5-8 Left: Experimental x-ray diffraction MnP(211) pole figure with calculated MnP{001} axiotaxial rings centered around GaP{110}, for sample GMP(T650). Right: Close-up of the MnP{211} pole figure. (b) Illustration of the rotation of the MnP nanoclusters around the GaP(110) normal within the spherical representation of the MnP{211} pole figure. The

MnP(211) normal (solid line) indicates the orientation of the MnP lattice. The MnP(211) normal (dashed line) indicates the orientation of an hypothetical MnP cluster having the same axiotaxial component. The red arrow around the GaP(110) normal indicates the rotational degree of freedom for this axiotaxial component. P “atoms” are depicted in red, Ga in blue, and Mn in yellow.

The data presented above for the 1100-nm-thick sample grown at 650 °C reveals the presence of six epitaxial and several axiotaxial texture components for the MnP nanoclusters. Combining pole figure and TEM results, we have identified the orientation relationships at the GaP/MnP interfaces for all texture components. We have also shown that MnP{001} planes preferentially align with GaP{110}.

We shall now proceed with the determination of the fraction of clusters in each orientation as a function of film thickness and growth temperature. Our data reveals that the microstructures as well as the fraction of clusters in each orientation evolve considerably with increasing film thickness until the configuration described above for the 1100-nm sample is reached. Furthermore, the overall film texture varies markedly with growth temperature as a result of much larger average thermal expansion coefficient of MnP compared to GaP, and the change in the microstructure of the matrix with T_s (large presence of planar defect at lower T_s).

In order to simplify the following discussion of the data, we introduce a notation, explained in Figure 5-10, which refers to the cluster orientation and the facet planes. The entire set of orientations is expressed in five groups $(001)_A$, $(001)_B$, $\{hhl\}_A$, $\{hhl\}_B$ and *other*. The schematic representation of the GaP lattice plane and previously identified dominant facet planes in Figure 5-10 shows the five groups of orientations. The first group, $(001)_A$, represents clusters having the red circle orientation [GaP(001) facet plane] with the MnP(001)||GaP($1\bar{1}0$) alignment, while the group $(001)_B$ represents clusters having the red circle orientation with the MnP(001)||GaP($1\bar{1}0$) alignment. Groups $\{hhl\}_A$ and $\{hhl\}_B$ correspond to clusters with GaP{hhl}-A and GaP{hhl}-B dominant facet planes, respectively [e.g. GaP{111}-A or GaP{111}-B, GaP{114}-A or GaP{114}-B]. These groups include the blue square, the green vertical line/purple backslash/orange forward slash, the green/purple/orange dot and the green/purple/orange diamond orientation families. Finally, the group *other* corresponds to

clusters of the yellow triangles orientation family. We put them in a separate group since we have no precise information about their facet plane.

The reciprocal space maps presented in Figure 5-9(a) reveal a clear evolution of the MnP texture with increasing film thickness. Figure 5-9 (b) presents the relative volume occupied by the MnP clusters from the various orientation families described above as deduced from the integrated intensities of the diffraction signals for the MnP{111} planes.²⁸ We have combined the contribution of some orientations (purple backslash/orange forward slash, purple/orange diamond, purple/orange dot and green diamond/dot) because their signals were superimposed and thus making it difficult to separate on the pole figure. We also carried out similar measurement on the MnP{200} pole figure to separate the contribution to the volume fraction of the red circle orientation relative to the blue square orientation. While a more sophisticated treatment should have included the analysis of the intensities from many pole figures, we believe that our approach is sufficient to observe major trends. Furthermore, we will show later that the distributions deduced from this analysis are in very good agreement with those obtained from ferromagnetic resonance spectroscopy for the same samples.

²⁸ The geometrical factors can be neglected for this calculation since the measurements being compared were taken for a precise pole figure (i.e. the Bragg angle θ is fixed and the geometrical factor depends only on θ). In order to perform the calculation, we define an area on the pole figure around a diffraction peak (the area must encompass the diffraction peak). The software sums the intensities over this surface for each d-spacing and gives a spectrum of the intensity (I) vs. the d-spacing for the probed surface. In this work we use the MnP{111} pole figure, because the signals of most families are clearly discernible. For each orientation family we obtained a spectrum of I vs. d_{hkl} and calculated the area under the curve of the diffracted peak, by assuming a linearly varying background.

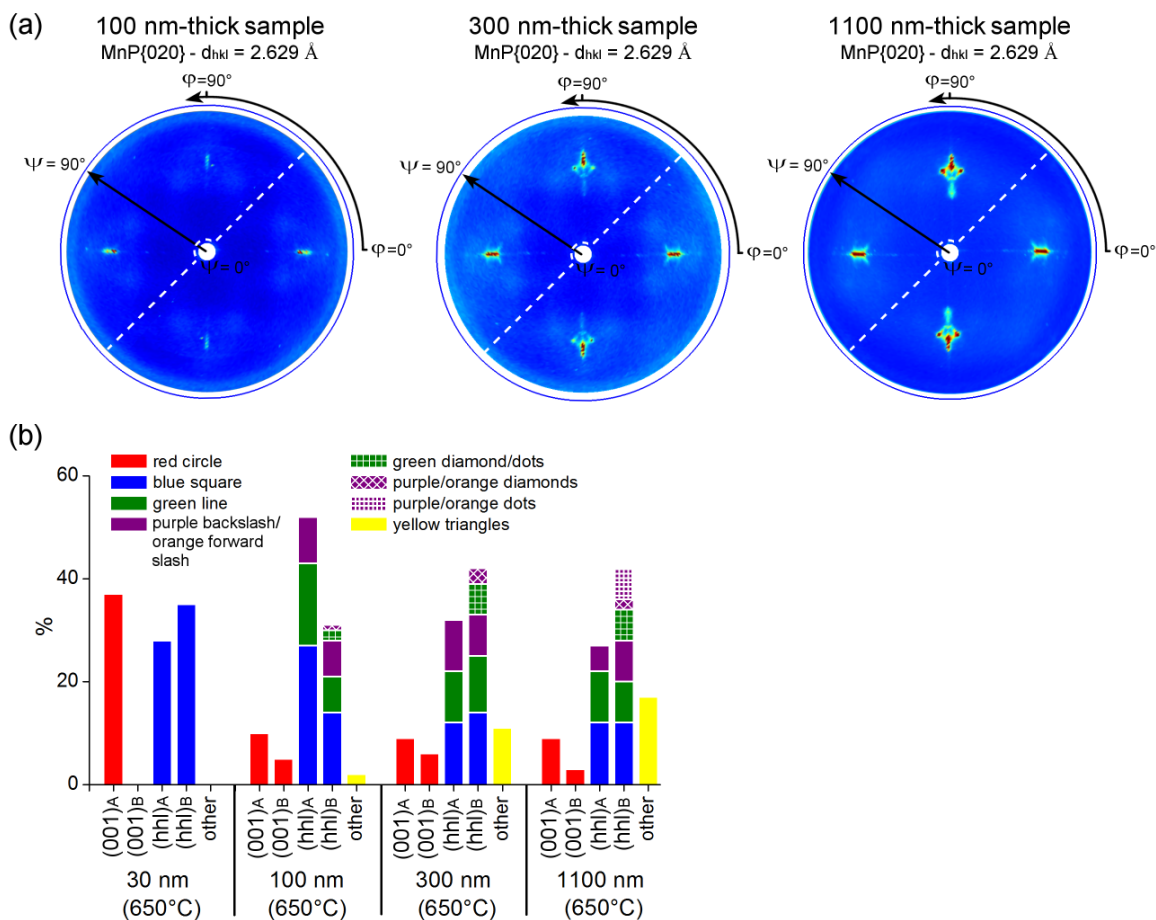


Figure 5-9 (a) X-ray diffraction MnP(020) pole figures from samples grown at 650 °C with thickness of 100, 300, and 1100 nm acquired using the linear detector. (b) Relative volume fractions in the various orientation families as a function of the sample thickness (including 30 nm thick sample), according to the group convention defined in Figure 5-10.

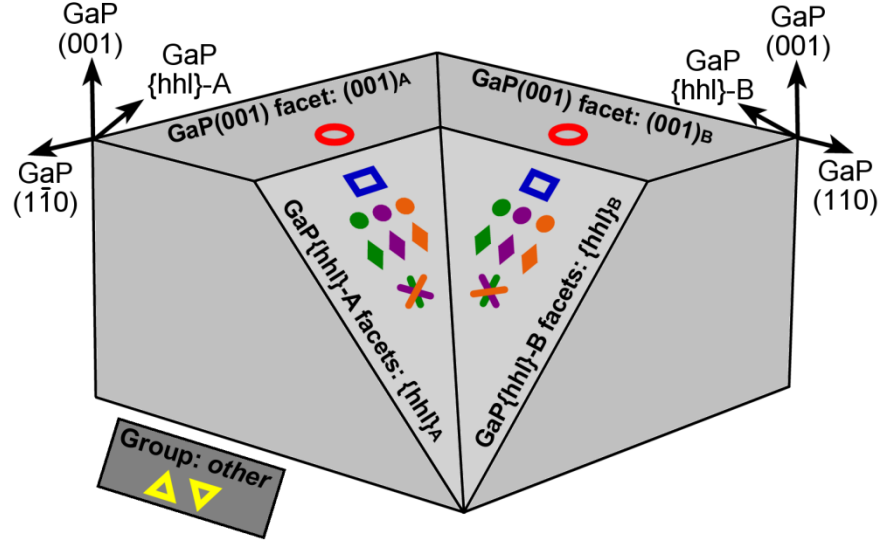


Figure 5-10 Schematic representation of the notation conventions used in Figure 5-9 and Figure 5-11 based on the seed plane for each orientation family: $(001)_A$: clusters with facet plane GaP(001) and MnP(001)||GaP($1\bar{1}0$). $(001)_B$: clusters with facet plane GaP(001) and MnP(001)||GaP(110). $\{hhl\}_A$: clusters with facet plane GaP(hhl)-A. $\{hhl\}_B$: clusters with facet plane GaP(hhl)-B.

The histograms in Figure 5-9(b) present the estimated MnP volume fractions in each configuration as a function of film thickness. The error bars for these values are estimated to be $\pm 3\text{-}5\%$ on the relative volume fraction percentages (see section 5.1.4.3). We only detect clusters having the red circle and blue square orientations in the very first stages of the growth (30 nm). The clusters appear to be nearly equally distributed among the three orientation families at this stage. Increasing the overall thickness to 100 nm leads to the appearance of novel cluster orientations and to marked changes in relative fractions as signals corresponding to the green vertical line/purple backslash/orange forward slash, dots, diamonds and yellow triangles families emerge. These new orientations account for 44% of the MnP volume at the 100 nm stage and increase to 66% in 300 nm and 1100 nm films. Moreover, we clearly see a strong difference in the cluster population between groups $(001)_A$ and $(001)_B$ as a function of film thickness. In the 30 nm-thick sample no clusters were detected in group $(001)_B$. In the 100-nm-thick sample, clusters from the $(001)_B$ group emerge but their amount remains small compared to that in group $(001)_A$. Because both orientations are epitaxially equivalent, we suggest that this asymmetry is a

consequence of the bonding configuration of the facet plane. This will be discussed further in Section 5.1.4.2.

From these results and the previous analysis of the TEM and texture measurement we propose in Section 5.1.4 a qualitative growth models that describes the texture evolution of the MnP clusters in the GaP matrix. This model is based on our first hypothesis, which states that the MnP clusters will nucleate on the available GaP facet planes. Accordingly, the texture of the MnP clusters will depend on the surface microstructure of the GaP matrix, which can hopefully be controlled by the growth conditions.

Using the same semi-quantitative approach, we can investigate the effect of growth temperature on the MnP texture. Figure 5-11(a) shows the MnP{020} pole figures from nominally 1000 nm-thick samples grown at 600, 650, and 700°C whereas Figure 5-11(b) depicts the relative volume fractions for each orientation family as a function of T_s . While the relative fractions vary widely with T_s , we first note that no new orientation has been detected compared to the series of samples grown at $T_s = 650$ °C described above. The vast majority of clusters in the sample grown at 600 °C adopt the purple/orange diamonds and purple/orange dot orientation, while these orientations are weak at 650 °C and not even detected at 700 °C. For all 1100 nm thick samples ($T_s = 600, 650$ and 700 °C), we observe that most clusters belong to the $\{hhl\}_B$ group, suggesting that the nucleation of the MnP clusters depends on the chemical bonding configuration of the GaP{hhl} facet planes. This is similar to what we observed for the $(001)_A$ and $(001)_B$ groups in Figure 5-9 (b) (30 nm-thick sample). We also observe that the fraction of clusters having the yellow triangles orientation increases significantly with growth temperature to reach nearly 30% of the total clusters at 700 °C. The difference in texture may be due to a temperature-dependent change of the misfit stresses between the clusters and the matrix, due to the discrepancies in thermal expansion coefficients already noted.

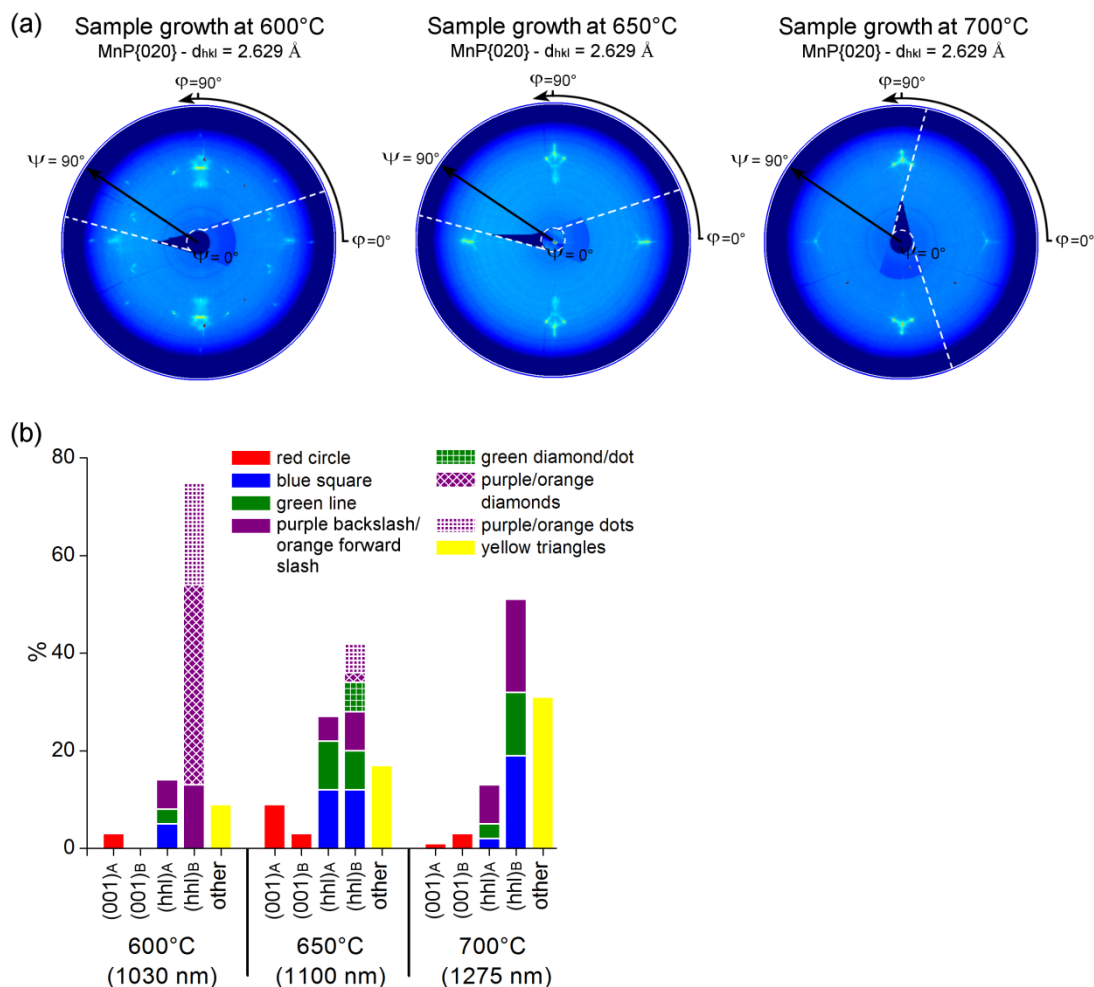


Figure 5-11(a) X-ray diffraction pole figures of the MnP(020) plane for nominally 1100 nm thick samples growth at 600, 650, and 700 °C acquired using the area detector. (b) Relative volume fractions in the various orientation families as a function of T_s .

The sample grown at 600 °C is remarkably different from those prepared at higher temperatures as indicated by both TEM measurements (Figure 5-1(a)), reciprocal space maps and cluster orientation distribution (Figure 5-11). Indeed, TEM micrographs reveal the presence of a large density of planar defects along GaP{111} only in the 600 °C sample. A careful analysis of the reciprocal space maps from samples grown at 600 °C, detailed in Appendix I (section 5.1.6), reveals that the presence of MnP clusters strongly influences the early growth of the GaP matrix which, in turn, leads to changes in the texture of the subsequent MnP clusters. Briefly, we conclude from the results presented in the appendix that the presence of MnP clusters induces

faceting on Ga- and P- terminated GaP{111} planes. The facets favors the growth of MnP clusters, but preferentially on GaP{111}-B. This, in turn, induces faceting on the GaP{111} planes of the pile-up defect grains. Finally, new sets of defects are formed on these facets. All these defects are clearly identified by the appearance of diffracted signals with specific symmetry signatures in the pole figures.

This analysis confirms that the presence of clusters on the substrate surface GaP(001) induces the faceting of GaP{111} planes in the matrix. Furthermore, the formation of MnP clusters on pile-up defect facets with the GaP{111}-B symmetry explains the strong presence of clusters having the purple/orange dot, purple backslash and orange forward slash orientation in the $\{hhl\}_B$ group.

5.1.4 Discussion

The results presented in the previous section clearly demonstrate that the microstructure and texture of the GaP:MnP samples prepared by OMVPE strongly depend on the growth conditions. We propose that the MnP clusters nucleate on GaP facet planes available on the growth surface which, in turn, is modified by the presence of the clusters as the morphology of the film evolves. The fraction of clusters in the different crystallographic orientations is also influenced by the local epitaxial alignments at the cluster/matrix interface and the bonding configurations.

5.1.4.1 Growth model

The above experimental results and analyses can be assembled to develop an atomistic growth model describing the microstructural evolution of the GaP:MnP layers. Figure 5-12 presents a schematic two-dimensional cross-section view of the evolution of the microstructure of the GaP matrix along with the texture of the MnP clusters as a function of the growth time of the heterogeneous layer grown at 650 °C. We propose that the dominant facet planes (observed in Figure 5-6 and Tableau 5-3) act as seed planes: the dominant plane of the matrix on which the second phase nucleate. At the beginning of the growth the MnP clusters grow exclusively on the GaP(001) surface. The first row of clusters corresponds to those with the red circle orientation [Figure 5-12 (a)], as indicated by the strong presence of clusters having this orientation in the 30-nm-thick film (Figure 5-9 (b)) and the analysis of the facet planes (Tableau 5-3). With increasing epilayers thickness, pits form in the GaP matrix near the MnP clusters (Figure 5-2(a)) and low-angle facets such as GaP{114} appear. These facets then favor the nucleation of the clusters having the blue-square orientation (Figure 5-12 (b)). With further grows, GaP{111} facets fully develop which, in turn, permit the nucleation of the family of clusters with the green vertical line/purple backslash/orange forward slash and green dot orientations (Figure 5-12 (c)), as confirmed by TEM observations (Figure 5-2 (b)) and pole figure analysis (Figure 5-9 (b)) from the 100-nm-thick sample. Even further growth leads to the appearance of higher index GaP{hhl} facets, such as GaP{334}, (Figure 5-12 (d)) which permit the final cluster orientations to emerge (green/purple/orange diamond orientations). In addition to describing the order of appearance of the various cluster families, this qualitative model also explains the evolution of the proportions of clusters in the different orientations with increasing film thickness.

Our results suggest in conjunction with the above proposed model that growth strategies such as growth interruptions and growth rate modulations could be developed in order to control surface morphological evolution and thus MnP cluster nucleation and texture.

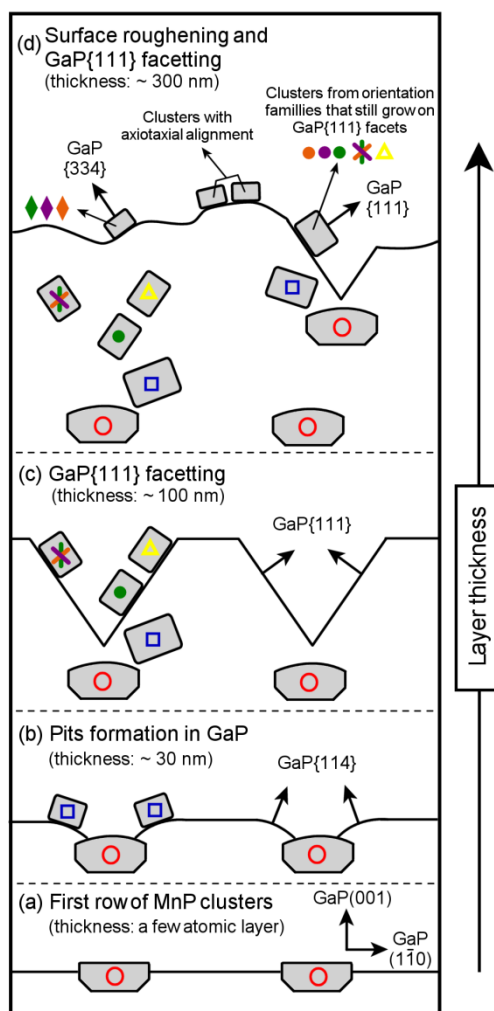


Figure 5-12 Schematic diagram illustrating the time (i.e. layer thickness) evolution of the microstructure of the GaP matrix and the texture of the MnP clusters during the growth of a GaP:MnP layer at 650 °C. Layer thickness of (a) a few atomic layers, (b) ~30 nm, (c) ~100 nm and (d) ~300 nm.

5.1.4.2 Effect of the bonding configuration, misfit strain and temperature on the film

We have revealed in section 5.1.3 strong asymmetries in the relative volume fractions between orientation families that share the same epitaxial alignment. This is particularly evident

in the 30-nm-thick sample in which no clusters were detected in the $(001)_B$ group while a large proportion was measured for $(001)_A$. Such asymmetries have been reported in MnAs thin film on GaAs(001)[82] [87], MnAs on Si(001) [79] and MnSb on GaAs(001)[100] as different growth conditions lead to either two- or four-fold symmetry in the texture of the Mn-based film. These observations have been attributed to differences in surface reconstructions prior to film growth. In Ref. [82], the authors report that As-rich surfaces combined with strong As coverage favor the growth of one crystallographic domain (i.e. twofold symmetry) whereas an increase in Mn surface coverage favors the growth of 90°-rotation domains (i.e. fourfold symmetry).

We propose that similar mechanisms are at play in our samples. During the growth of the GaP:MnP layer, the vapor phase is phosphorous rich (TMGa/TBP gas flow ratio is 80, while TBP/MTCMn is around 670) so the GaP(001) growth surface at the beginning has a strong P coverage which favors the formation of clusters with one crystallographic domain [$(001)_A$ group]. As growth continues, we can anticipate that Mn atoms accumulate on parts of the growth surface as a result of surface segregation or they induce a reconstruction of the GaP:Mn surface that enables the growth of both sets of clusters [$(001)_A$ and $(001)_B$].

The marked asymmetry in the initial proportion of cluster orientations can also explain the larger proportion of the green vertical line/purple backslash/orange forward slash orientation in the $\{hhl\}_A$ group observed in the 100 nm-thick sample [Figure 5-9(b)]. Indeed, TEM images reveal that the clusters with the red circle orientation are elongated along MnP{001} [Figure 5-6(a)] thereby suggesting that the growth and faceting of the GaP matrix will follow this shape. Consequently, faceting around $(001)_A$ oriented clusters should favor GaP{hhl}-A facet planes and thus the growth of clusters in the group $\{hhl\}_A$. With increasing thickness, clusters with the red circle orientation [$(001)_B$ group] grow and the GaP matrix faceting extends to GaP{hhl}-B facets.

Moreover, we proposed that the asymmetries between orientations of groups $\{hhl\}_A$ and $\{hhl\}_B$ arise due to the differences in the bonding configurations of the GaP{hhl}-A and GaP{hhl}-B facets. The detailed study of the reciprocal space maps of the sample grown at 600 °C (appendix I), has confirmed the effect of the bonding configuration on the growth of the MnP nanoclusters on the GaP{111} facets. Based on previous work on the chemisorption of Mn on GaAs(001) that indicates that Mn adatoms are more stable on the As surface than on the Ga

surface (Ref. [107], [108]), we suggest that MnP clusters grow preferentially on P-terminated facets ($\text{GaP}\{\text{hhl}\}$ -B).

We have determined that the epitaxial and axiotaxial alignments of the MnP clusters is mainly governed by the alignment of the $\text{MnP}\{001\}$ and $\text{GaP}\{110\}$ planes. This alignment occurs on the $\text{GaP}(001)$ and $\text{GaP}\{\text{hhl}\}$ seed planes and is shared by the principal orientation families. However, the preferential orientation will depend on the plane alignment perpendicular to $\text{MnP}\{001\} \parallel \text{GaP}\{110\}$ which itself depends on the seed plane. Clusters with better epitaxial matching will be favored and their volume fraction will be higher. As an example, we observed that the green dot orientation is detected in the 100 nm and 300 nm-thick samples, while the purple/orange dots were detected only when the layer reached 1100 nm. The greater proportion of the green dot oriented clusters suggests that the epitaxial mismatch is weaker for this orientation compared to that for the purple/orange dot oriented clusters. We have indicated that these orientations arise from a 60° -symmetry of the quasi-hexagonal MnP structure. For a pure hexagonal structure these three orientations will be strictly equivalent by symmetry; however, this is not the case for the MnP structure. The 60° -rotation associated with the purple/orange dots leads to a different alignment at the cluster/matrix interface than the one of the green dot orientation. Indeed, the relationship $\text{MnP}\{001\} \parallel \text{GaP}\{110\}$ is only observed for the clusters with the green dot orientation and we have shown in section 5.1.3.2 that this alignment offers a small semi-coherent misfit (0.6 %) at the growth temperature. For clusters with the purple/orange orientation the alignment with the $\text{GaP}\{110\}$ planes will be more distorted (2 to 6 % misfit), since MnP is a quasi hexagonal structure with Mn atoms slightly displaced.

We have shown in 5.1.3 that the texture of the MnP clusters strongly depends on the growth temperature. The presence of planar defects in the GaP matrix and large surface roughness explain the texture of the MnP clusters in the sample grown at 600°C . The detailed study of this sample presented in appendix I (section 5.1.6), has confirmed the formation of $\text{GaP}\{111\}$ facets and the effect of the bonding configuration on the growth of the MnP nanoclusters.

In contrast, samples which were grown at 650 and 700°C present similar microstructures but different distributions of MnP nanoclusters in the six orientation families. We propose that these changes arise as a result of the nearly tenfold difference between the thermal expansion

coefficients of MnP and GaP, thereby considerably modifying the lattice misfit at the matrix/cluster interfaces for different growth temperatures. As an example, the misfit for the semi-coherent alignment between MnP{001} and GaP{110} has been estimated to be 0.6 % at 650 °C and 0.4 % at 700 °C. The reduction of the misfit at 700 °C thus favors the growth of clusters with this alignment at the highest growth temperature investigated. Moreno *et al.* have suggested that the modification of the misfit alignment at the cluster/matrix interface is a possible way to control the crystallographic orientations of MnAs clusters in a GaAs matrix [36]. It has been theoretically shown that reduction of misfit stresses tends to cause the preferred crystal lattice orientations of nanoparticles in a composite film [55].

5.1.4.3 Relationship between the MnP texture and the magnetic properties

Recent angle-dependent ferromagnetic resonance (FMR) spectroscopy and angle dependent magnetometry measurements on the GaP:MnP films discussed here [the samples GMP(T600), GMP(T650) and GMP(T700)] indicate that the MnP nanoclusters are crystallographically oriented along specific directions and possess high magnetic anisotropy fields [34]. Modeling of the angular dependence of the remanent magnetization allowed us to determine the relative volume fraction of clusters corresponding to each MnP c-axis orientation, and also determine the variation of distribution as a function of film growth temperature. We present in Figure 5-13 a comparison of the distribution of the nanocluster orientations determined using the pole figure measurements as explained in section 5.1.3 and the analyses of magnetometry measurements of Ref. [34]. Since angle dependent measurements of the remanent magnetization are unable to distinguish orientations which only differ by a rotation around the MnP c-axis, the data extracted from these results are distributed in fewer distinct orientations. For instance, the orientations depicted by the red circle and green dot symbols yield the same magnetic signals. Tableau 5-4 presents the equivalence between the notations used here and in Ref. [34].

We can clearly see from Figure 5-13 that both methods yield similar results and confirm that the global magnetic properties of the thin layers are governed by the crystallographic orientation of the MnP clusters. We attribute the fact that no clusters with the C1 orientation

family have been detected²⁹ using the pole figure analyses in the sample grown at 600 °C to limitations of the model used to fit the magnetic data. A careful examination of the magnetic data in Ref.[34] reveals that the simulated data for this sample does not fit perfectly the experimental results, suggesting a possible limitation of the model. This has been later confirmed by data obtained using angle-dependant ferromagnetic resonance (FMR) spectroscopy[138]. The small quantitative differences for the other two samples can be attributed to the fact that our estimate of the volume fraction from XRD data focused on the integrated intensity of the main peaks, therefore neglecting the contributions of axiotaxial grains while these nanoclusters are automatically considered in the magnetic measurements that include all cluster which have their c-axis oriented in the same direction. Moreover, some uncertainties arise from the varying dimensions of the integration areas (in order to prevent peak overlaps) and background subtraction in pole figure analyses. In our simplified calculation we have also neglected the ψ -angle dependency of X-ray absorption [139]. We roughly estimate that the overall error can reach $\pm 15\%$ of the measured diffracted intensities. This translates into a variation of $\pm 3\text{-}5\%$ on the relative volume fraction percentages. Considering these experimental factors, the results from both approaches (structural and magnetic) are in very good agreement.

²⁹ We have roughly estimated that a minimum total MnP volume of $2.4 \times 10^{12} \text{ nm}^3$ (i.e 4×10^8 MnP clusters with an average volume of 6000 nm^3 per cluster) is required to detect diffraction signals from the MnP phase. This has been estimate from the 30 nm-thick sample grown at 650°C, where the MnP{101} signals are really weak and barely visible (i.e. near the detection limit). From TEM observation we have estimated the quantity of clusters in the $1 \times 1 \text{ mm}$ X-ray beam area.

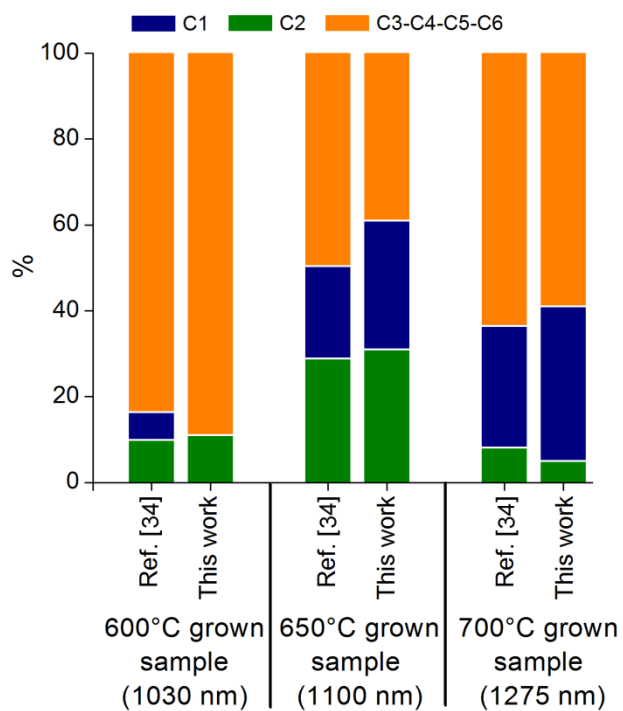


Figure 5-13 Comparison between the relative volumes fractions determined from angle dependent magnetometry as reported in Ref.[34] and from the X-ray diffraction 3D reciprocal space maps (this work).

Tableau 5-4 Equivalence between the notations used in Ref. [34] and this work.

Notation used in this work	Orientation relationship for the c-axis	Orientation in Ref. [34]
Red circle, blue square, green line, green dot, green diamonds [<i>group</i> (001) _A and { <i>hhl</i> } _A]	MnP(001) GaP<1 $\bar{1}$ 0>	C1
Red circle, blue square, green line, green dot, green diamonds [<i>group</i> (001) _B and { <i>hhl</i> } _B]	MnP(001) GaP<110>	C2
Purple/orange slash, purple/orange dots, purple/orange diamonds, yellow triangles [<i>group</i> { <i>hhl</i> } _A , { <i>hhl</i> } _B and other]*	MnP(001) GaP<0 $\bar{1}$ 1> MnP(001) GaP<0 $\bar{1}$ $\bar{1}$ > MnP(001) GaP<101> MnP(001) GaP<10 $\bar{1}$ >	C3-C4-C5-C6

** Although some of these MnP orientation families do not correspond precisely to the orientation relationship for the c-axis expressed here, their c-axis were sufficiently close to the indicated GaP orientation to be indistinguishable from those obtained from the Vibrating Sample Magnetometer approach.*

5.1.4.4 Perspectives

Our results on the heterogeneous GaP:MnP epilayers show that these materials can be quite complex: (1) nucleation of many phases (i.e.: MnP, Mn₂P); (2) highly textured clusters; (3) combination of epitaxial and axiotaxial ordering. Our systematic 3D reciprocal space mapping measurements allow a non-ambiguous structural description of the sample texture. Given their similarities, we can assume that materials systems such as GaAs:MnAs are equally complex as those discussed here. However, most studies published in the literature rely on TEM imaging and/or conventional XRD measurements to characterize these heterogeneous layers. As pointed out in section 5.1.3.1, those methods are not sufficient to (i) fully describe the structure of highly textured multiphase materials neither to (ii) conclusively assess the presence or absence of other structural phases. Our results bring forward the possibility that other material systems such as the GaAs:MnAs heterogeneous thin films may exhibit more complex microstructure and texture than so far anticipated. Further investigations may provide new insights and research directions on such important materials systems.

5.1.5 Conclusion

We have investigated the texture and the microstructure of heterogeneous thin films of Mn-based ferromagnetic nanoclusters embedded in a zincblende-GaP semiconductor matrix grown by OMVPE using a combination of 3D reciprocal space mapping and TEM imaging. The films principally contain orthorhombic-MnP clusters, along with a weak presence of hexagonal Mn_2P and a third phase (as yet undetermined although it could be a strained-distorted phase of Mn_2P). Reducing the growth temperature to 600 °C eliminates the formation of the last two phases at the expense of introducing structural defects.

The reciprocal space maps and the TEM measurements reveal that the orthorhombic MnP nanoclusters are highly textured (distributed in six orientation families) and probably strained due to the difference in the thermal expansion coefficients of MnP and GaP. They principally grow on GaP(001) and GaP{111} facets with a small fraction of cluster nucleating on higher-index GaP{hhl} facets. Most epitaxial alignments observed share a similar component: the MnP(001) plane (c-axis plane) is parallel to the GaP{110} plane family. Along with these epitaxial signals, we reported the presence of limited axiotaxial ordering between the MnP clusters and the GaP matrix.

In order to understand the development of the MnP texture we quantified the relative volume fraction in the various orientation families as a function of layer thickness. We found out that the MnP texture results from a complex growth process, with combined effects of the GaP matrix morphology, the misfit alignment at the cluster/matrix interface, and the bonding configuration of the GaP seed planes. We proposed a qualitative growth model that explains the order of appearance of the various cluster families and the evolution of the proportions of clusters in the different orientations with increasing film thickness. Moreover, we observed the preferential growth of MnP clusters on GaP{001} with MnP{001} parallel to GaP(110) compared to those with MnP{001} parallel to GaP($\bar{1}10$). Similarly, MnP growth is favored on GaP{111}-B (P-terminated surface) over GaP{111}-A (Ga-terminated surface). Those observations have been attributed to the bonding configuration of the GaP seed planes.

We have also determined that the relative volume fractions in the different orientations strongly depend on the film growth temperature. The MnP texture in the films grown at 600 °C is a direct consequence of the formation of pile-up defects on GaP{111} facet planes whereas the

variations in texture at 650 and 700 °C have been attributed to the large difference of the thermal expansion coefficients between the GaP matrix and the MnP clusters, thus modifying misfit stresses for the different epitaxial alignments and therefore favoring the stress reducing alignments at the expense of others.

Finally, we compared the crystallographic orientation of the MnP clusters determined from 3D reciprocal space mapping with those obtained from magnetic measurements. The agreement between the two sets of results confirms that the effective magnetic properties of the heterogeneous layer can be tuned by controlling the texture of the ferromagnetic nanoclusters.

Our study shows that GaP:MnP epilayers are complex materials containing several highly textures phases. Similarly interesting materials with potential for application, such as GaAs:MnAs, most likely exhibit analogous, and so far unreported, characteristics. As we have shown sophisticated and comprehensive experimental methods are required for systematic non-ambiguous phase identification and precise texture determination. Further research in this field must take into account the structural complexity of these materials systems.

Acknowledgments

The authors acknowledge J. Bouchard for technical support, J.-P. Massé for assistance with TEM measurements, and J. Jordan-Sweet and E. Dimasi for technical assistance at the NSLS X20 and X6B beamlines. This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chair Program, and the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT). The research was carried in part at the NSLS, Brookhaven National Laboratory, supported by the U.S. D.O.E., Division of Materials Sciences and Division of Chemical Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

5.1.6 Appendix 1: Texture and defect analysis of the sample grown at 600° C

The texture of the MnP nanoclusters in the 1030 nm sample grown at 600 °C results from the interplay between (i) the surface morphological evolution of the GaP matrix and (ii) the nucleation of the MnP clusters on the seed planes. As shown in Figure 5-1(a), this sample contains a large density of GaP{111} stacking faults.

The video of pole figures (available online) from that sample reveals the presence of peaks that move inwards on the pole figure with decreasing d-spacing values. Both the orientation and the periodicity (lattice spacing) of the planes associated with this phase are changing simultaneously and continuously with d-spacing values. In order to better visualize the trajectory of these peaks, we select regions in reciprocal space corresponding to the three cuts indicated in the GaP(111) pole figure (Figure 5-14(a)) as well in the 3D reciprocal space representation (Figure 5-14(b)). The red, green, and yellow arrows correspond to reciprocal space cuts from GaP(111) to GaP($1\bar{1}1$), GaP($1\bar{1}1$) to GaP($\bar{1}11$), and GaP($\bar{1}11$) to GaP(111), respectively. The software developed to process the x-ray diffraction data can slice the 3D reciprocal space to obtain two-dimensional cross-section cuts. For each cut, we selected a region in reciprocal space defined by two vectors having their origin at the center of the 3D reciprocal space (origin of the sphere). The vectors specified a surface (i.e. 2D cross-section cuts), where the diffracted intensity is plotted as a function of $1/d_{\parallel}$ vs. $1/d_{\perp}$ with respect to the selected planes (Figure 5-14 (c-e)). This graph presents an undistorted image of reciprocal space since the lengths of reciprocal space vectors are proportional to $1/d$. Dark blue regions correspond to regions where no signal is acquired.

The diffraction peak that is broadly elongated in the direction perpendicular to GaP(111) planes (i.e. parallel to the reciprocal space vector of the GaP(111)) in Figure 5-14 (c) corresponds to the features that are moving in the video of pole figures. We attribute this behavior to the presence of planar defects, parallel to GaP(111) planes, that induce non-uniformities in the interplanar spacing values in that direction while their alignment remains relatively unperturbed in the other directions, in agreement with TEM observations in Figure 5-1(a). We observed the same diffraction features for a similar cut going from GaP($1\bar{1}1$) to GaP($\bar{1}\bar{1}1$) (not shown). These results indicate that the planar defects are present on all four GaP(111), GaP($1\bar{1}1$), GaP($\bar{1}11$) and GaP($\bar{1}\bar{1}1$) facets.

The two complementary reciprocal space cuts defined in Figure 5-14(a) are plotted in Figure 5-14(d) and (e). The pattern in Figure 5-14(d) results from the presence of pile-up defects on the GaP($1\bar{1}1$) (identified in red) and GaP($\bar{1}11$) surfaces (identified in green). These defects arise from a 60° rotation around the GaP($1\bar{1}1$) bond axis as illustrated in Figure 5-15. As mentioned previously, the GaP{111} facet can exhibit 1 or 3 bond configuration depending on its

termination. Adatoms arriving on the P-terminated $\text{GaP}(1\bar{1}1)$ facet illustrated in Figure 5-15 can bond in different configurations that will lead to either epitaxial growth (Figure 5-15 (a)) or with a 60° rotation therefore causing the formation of a stacking fault (Figure 5-15 (b)). A 180° rotation results in the formation of (111) microtwins (not shown). Figure 5-15 (b) also reveals that, in the case of a 60° rotation defect, the angular position of the $\text{GaP}\{111\}$ planes will be modified. For instance, the $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}1)$ pole [red arrow on Figure 5-15 (b)] appears at 70.52° from the $\text{GaP}(1\bar{1}1)$ pole, as we observed in Figure 5-14(d). In summary, the diffraction features identified in red and green in Figure 5-14(d) result from pile-up defects induced by a 60° rotation of the adatom bonding on the $\text{GaP}(1\bar{1}1)$ and $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}1)$ surfaces. Data supporting a similar analysis for $\text{GaP}(111)$ and $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}1)$ facets are presented in Figure 5-14(e).

Similarly, the diffraction features between the $\text{GaP}(1\bar{1}1)$ and the $\text{GaP}(0\bar{2}2)$ poles in Figure 5-14(d) can only be explained by stacking faults on (111)-type planes in areas that are already faulted. Also, the small streak at the top left of the figure is parallel to the faulted $\text{GaP}(111)$ planes labeled in green, indicating the formation of pile-up defect on these planes. We note that similar streaks are not observed on the yellow arrow cut in Figure 5-14(e), indicating that no pile-up defects form on the $\text{GaP}(\bar{1}11)$ -red and $\text{GaP}(1\bar{1}1)$ -green surfaces, strongly suggesting that these planes do not facet during growth.

Overall, we observe that pile-up defects form on $\text{GaP}(111)$, $\text{GaP}(1\bar{1}1)$, $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}1)$ and $\text{GaP}(\bar{1}11)$ planes, and that second-order pile-ups are detected on the $\text{GaP}\{111\}$ -type planes identified in red and green in Figure 5-14(d). Consequently, we assume that these planes are exposed during the growth on $\text{GaP}(001)$ surfaces at $T_s = 600^\circ\text{C}$. Remembering that $\text{GaP}\{111\}$ -A (comprising $\text{GaP}(111)$ and $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}1)$) planes are Ga-terminated whereas $\text{GaP}\{111\}$ -B (comprising $\text{GaP}(1\bar{1}1)$ and $\text{GaP}(\bar{1}11)$) are P-terminated, thus having one and three dangling bonds, respectively, and that MnP nanoclusters form preferentially on $S\{hhl\}$ -B planes, we conclude that the nucleation of MnP cluster is strongly affected by the bonding configuration on the GaP seed plane. It is also worth noting that they adopt an orientation involving a 60° rotation around the $\text{GaP}\{111\}$ -B normal, the same rotation as for the pile-up defects. This suggests that clusters grow preferentially on the pile up defects grains.

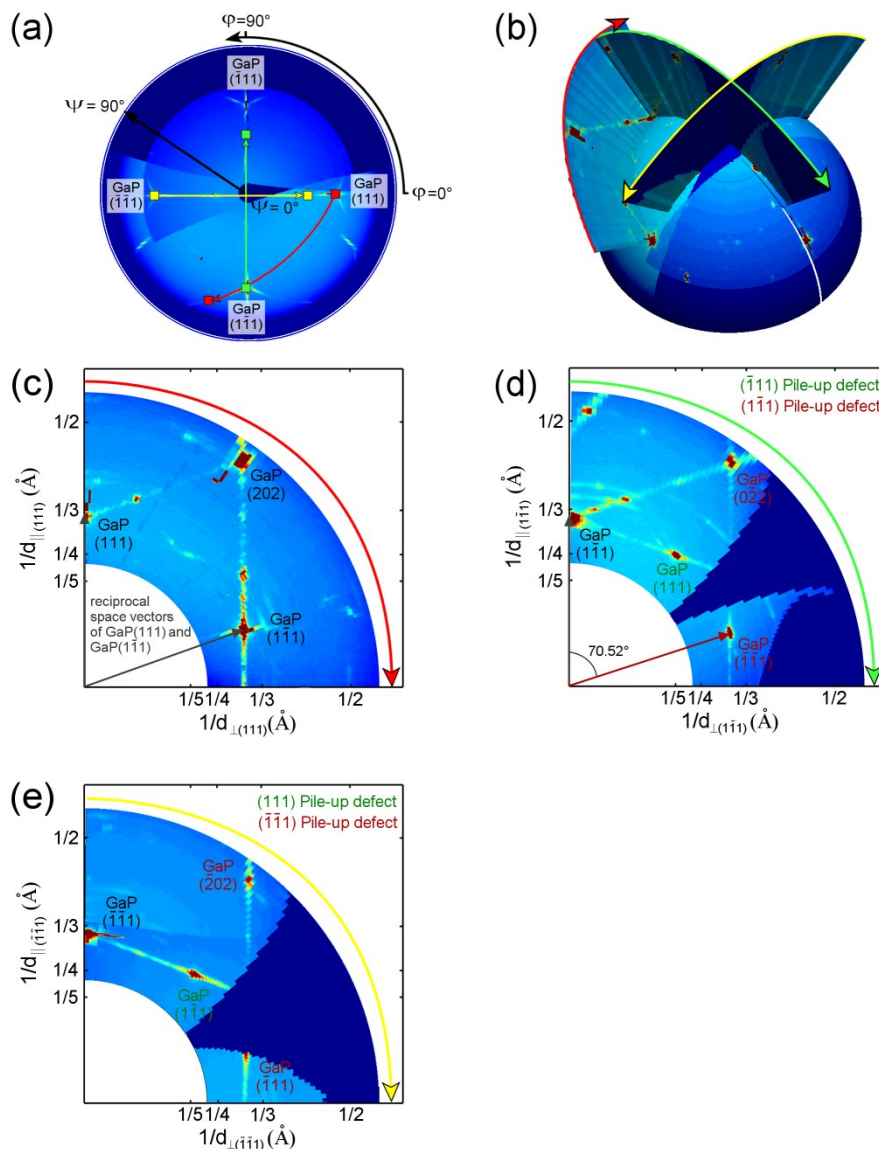


Figure 5-14 Results for sample grown at 600 °C: (a) GaP(111) x-ray diffraction pole figure ($d = 3.21\text{-}3.28 \text{ \AA}$) obtained with the area detector. The green, red and yellow arrows define cuts in 3D reciprocal space; the square represents the direction of the two vectors required to define the cut. (b) Spherical representation of the GaP(111) pole figure along with the three cuts defined in (a). (c) Reciprocal space cut associated with the red arrow, from GaP(111) towards GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). The gray arrow corresponds to the reciprocal space vector for GaP(111) and GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) planes. (d) Reciprocal space cut associated with the green arrow, from GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) towards GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Planes identified in red arise from pile-up defects on GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), while planes labeled in green are from pile-up defects on GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). The red arrow corresponds to the reciprocal space vector for

GaP($\bar{1}\bar{1}1$) planes (e) Reciprocal space cut associated with the yellow arrow, from GaP($\bar{1}\bar{1}1$) towards GaP(111).

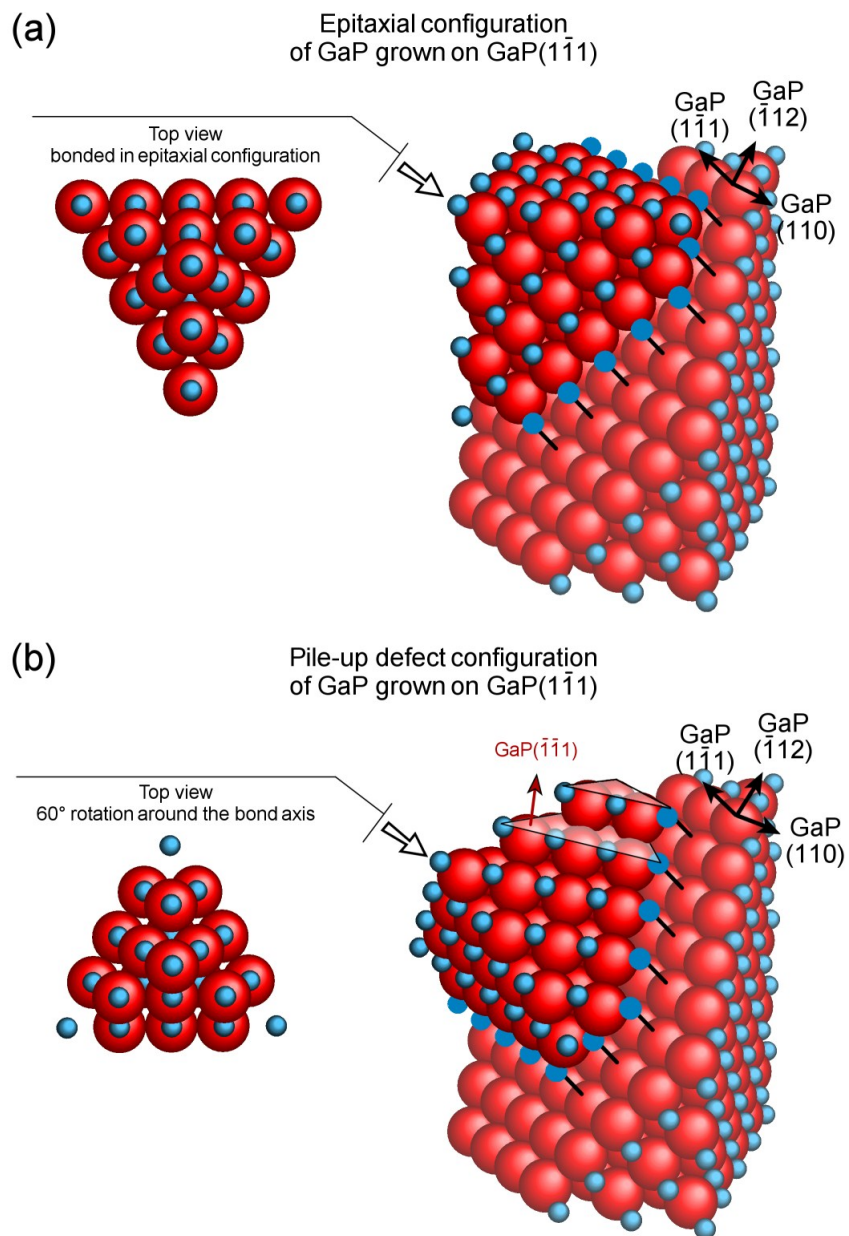


Figure 5-15 Schematics of the growth of GaP defects on P-terminated GaP($\bar{1}\bar{1}1$) facets with one bond. The faded lattice is the GaP matrix, while the bright lattice corresponds to a GaP grain growing on the matrix. The black lines on the faded lattice represent the P dangling bond. (a)

Growth of a GaP grain that sustains epitaxy since the bonding of the new adatoms with the GaP surface involves no rotation. (b) Growth of a GaP grain that induce a stacking fault since the bonding of further adatoms involves a 60° rotation.

5.2 Résultats supplémentaires

La présente section décrit les résultats provenant de la caractérisation structurale de couches hétérogènes ayant crû sur des substrats de GaP(011) et de GaP(111). Les mesures présentées concernent la texture des agrégats de MnP et la morphologie de la matrice de GaP. Nous allons voir que les résultats confirment les conclusions présentées à la section précédente et permettent de compléter notre étude sur la microstructure et la texture des couches hétérogènes.

5.2.1 Propriétés structurales de couches hétérogènes obtenues sur GaP(011) et GaP(111)

Nous avons réalisé plusieurs échantillons à différentes températures sur des substrats de GaP(011) et GaP(111)B (voir section 4.2.2). Pour chaque échantillon, une cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque a été obtenue. L'analyse des cartographies a été faite avec les mêmes outils que ceux présentés à la section précédente (section 5.1 – article 2). Certains échantillons ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission. La présentation des résultats est séparée en deux parties. Nous allons commencer avec un survol de la morphologie et de la microstructure des couches et terminer avec la caractérisation de la texture des agrégats de MnP.

5.2.1.1 Morphologie et microstructure de la matrice

Le Tableau 5-5 résume les paramètres de croissance des échantillons (pour une description complète voir section 4.2.2) et indique la nature des agrégats détectés et s'il y a présence ou non de défauts d'empilement dans la matrice de GaP.

Regardons d'abord les résultats obtenus pour les couches ayant crû sur des substrats de GaP(011). Une image TEM de l'échantillon *GMP(011)b* est montrée à la Figure 5-16. On y observe une couche épitaxiale ayant une faible rugosité [comparativement aux couches obtenues

sur GaP(001)] et présentant très peu de défauts plans ou dislocations. L'analyse des images TEM indique que les agrégats possèdent un diamètre moyen de 23 nm, et une distribution allant de 7 à 55 nm. L'analyse des photos TEM montre que les agrégats représentent 3,8 % du volume total de la couche.

L'analyse des cartographies de l'espace réciproque a permis de déterminer la nature des agrégats en fonction de la température de croissance. Dans le cas des couches obtenues à 650 °C, seuls des agrégats de MnP sont détectés. En modifiant la température de croissance, on observe des comportements semblables à ceux observés pour les couches ayant crû sur GaP(001) : l'augmentation de la température favorise la présence d'agrégats de Mn₂P et de la troisième phase inconnue.

Bien que les images TEM ne montrent aucun défaut d'empilement à 650 °C, l'analyse des cartographies du réseau réciproque indique une faible présence [pas plus que ce que nous observons dans GaP(001)] de défauts d'empilement sur les facettes GaP{111}. L'analyse révèle également que la densité de défauts d'empilement augmente lorsque la température de croissance diminue, comme observé pour la croissance sur GaP(001). Pour une croissance à 600 °C, on observe une forte présence de défauts [semblable à GaP(001)], tandis qu'à 700 °C, aucun défaut n'est observé. Ajoutons que la signature des défauts sur les cartographies est très semblable à celle observée dans les couches ayant crû sur GaP(001), ce qui semble indiquer que les phénomènes de formation des défauts sont similaires pour les couches obtenues sur GaP(011) et sur GaP(001). De plus, comme nous avons montré à la section 4.2.2 que la couche tampon de GaP ne contient pas de défauts, on peut affirmer que la présence de défauts dans la couche de GaP:MnP provient directement de l'introduction de manganèse.

Tableau 5-5 Propriétés structurales des échantillons ayant crû sur des substrats orientés GaP(011) et GaP(111).

Paramètres de croissance			Nature des agrégats	Défauts d'empilement sur facettes GaP{111}*
Orientation du substrat	Température de croissance	Échantillon (voir section 4.2.2)		
(011)	600 °C	<i>GMP(011)a</i>	MnP	Forte présence
	650 °C	<i>GMP(011)b</i>	MnP	Faible présence
	700 °C	<i>GMP(011)c</i>	MnP, Mn ₂ P, phase non identifiée	Aucun défaut observé
(111)	650 °C	<i>GMP(111)a</i>	MnP	Forte présence dans tous les échantillons
	700 °C	<i>GMP(111)b</i>	MnP, Mn ₂ P, phase non identifiée	
	750 °C	<i>GMP(111)c</i>	MnP (faible présence de Mn ₂ P) **	
	600 °C	<i>GMP(111)d</i>	MnP	
	650 °C	<i>GMP(111)e</i>	MnP	
	700 °C	<i>GMP(111)f</i>	MnP, Mn ₂ P, phase non identifiée	

*La présence de défauts d'empilement est présentée de façon qualitative. Les mentions « faible présence » et « forte présence » indiquent que l'intensité associée aux défauts, observée dans les mesures de cartographies, varie fortement d'un échantillon à l'autre. Il est pratiquement impossible pour l'instant de quantifier précisément la présence des défauts.

** La forte présence des défauts d'empilement empêche également une analyse détaillée des phases des agrégats pour les couches obtenues à haute température.

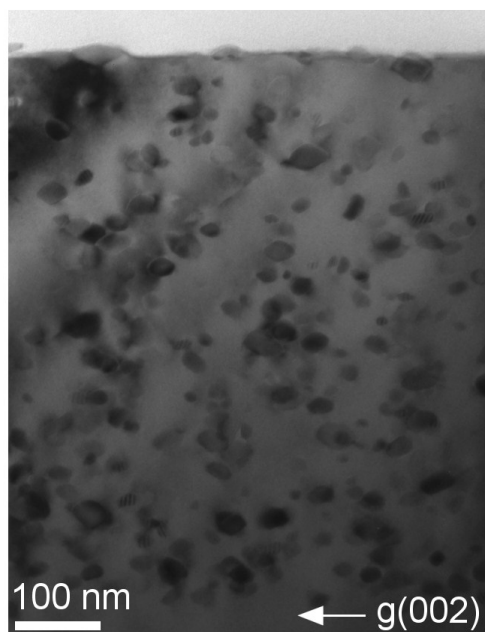


Figure 5-16 Image TEM pour une couche de GaP:MnP ayant crû sur GaP(011) pendant 45 minutes à 650 °C, échantillon *GMP(011)b*. Fond clair en vue transversale obtenue pour $g = 002$, près de l'axe de zone $[0\bar{1}1]$.

En ce qui concerne les couches obtenues sur GaP(111), nous présentons à la Figure 5-17 les images TEM d'échantillons *GMP(111)d* et *GMP(111)e*. L'observation la plus frappante est la forte présence de défauts. Pour la couche obtenue à 600 °C, Figure 5-17 (b), on observe très clairement à l'interface couche/substrat des contrastes associés à des défauts d'empilement. Pour la couche obtenue à 650 °C, Figure 5-17 (a), on voit que la morphologie de la couche est de piètre qualité, car les défauts sont fortement présents dans tout le volume de la couche. La forte présence de défauts rend l'analyse des images TEM difficile. Cela nous empêche d'obtenir une information précise sur certaines propriétés structurales des agrégats, telle que la taille et le volume qu'ils occupent. On observe tout de même que la taille des agrégats est comprise entre 10 et 50 nm. Les cartographies permettent de caractériser la nature des agrégats. Les résultats sont présentés au Tableau 5-5 en fonction des échantillons. On obtient des résultats semblables à ceux qui ont été préalablement observés sur GaP(001) : l'augmentation de la température de 600 à 700 °C favorise la présence du Mn_2P et d'une troisième phase encore non identifiée. Cependant, nous remarquons une diminution de l'intensité des signaux de diffraction de la phase

Mn_2P à 750 °C. Nous pouvons spéculer que l'accord cristalllographique entre le Mn_2P et la matrice est moins favorable à 700°C qu'à 750°C, ce qui explique une diminution de la présence de Mn_2P à 750 °C.

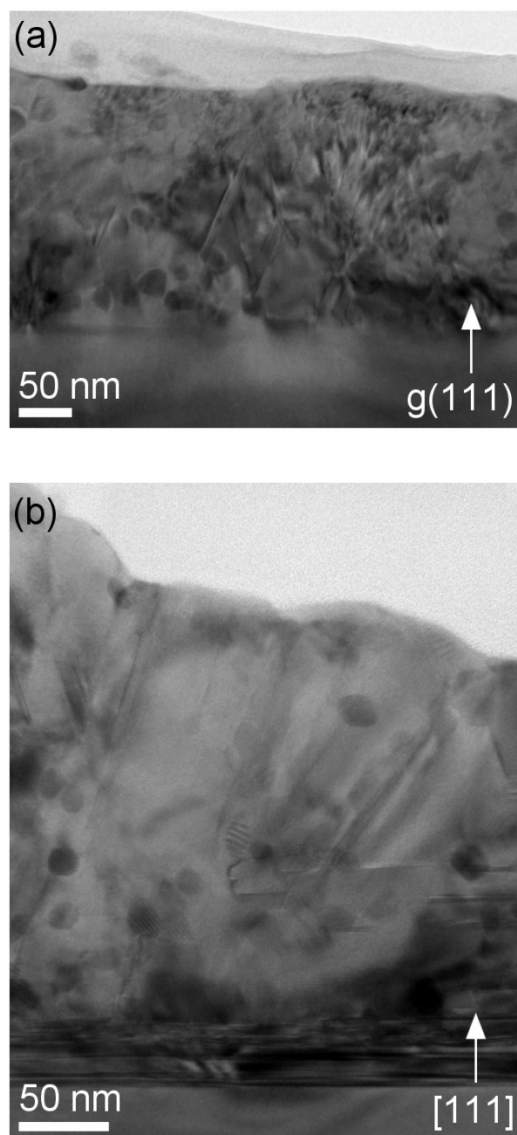


Figure 5-17 Images TEM pour des couches de GaP:MnP ayant crû sur GaP(111) pendant 15 minutes à : (a) 650 °C; et (b) 600°C. (a) Échantillon $GMP(111)e$. Image TEM fond clair en vue transversale obtenue pour $g = 111$, près de l'axe de zone $[1\bar{1}0]$. (b) Échantillon $GMP(111)d$. Image TEM fond clair en vue transversale obtenue à l'axe de zone $[1\bar{1}0]$.

Les cartographies de l'espace réciproque permettent également de confirmer que les défauts observés sont des défauts d'empilement sur les facettes $\text{GaP}\{111\}$. Pour nous en convaincre, regardons de plus près les figures de pôles obtenues. Nous présenterons seulement les figures de pôles de deux des échantillons, car les cartographies sont très similaires d'un échantillon à l'autre, et l'analyse ne donne pas de renseignement supplémentaire. La Figure 5-18 (a) présente la figure de pôles $\text{GaP}\{111\}$ ($d_{hkl} = 3,14 \text{ \AA}$) de l'échantillon *GMP(11)a* (couche obtenue à 650 °C pendant 45 minutes). La figure de pôles contient une grande quantité de points d'intensité élevée, ce qui indique la présence de plusieurs grains de GaP possédant différentes orientations. Les diverses orientations sont présentée sur la figure de pôles de droite en complément au Tableau 5-6. Les points d'intensité marqués d'un triangle correspondent aux pôles du substrat (voir Figure 3-15). Les points marqués d'un carré noir correspondent aux pôles $\{111\}$ de grains de GaP caractérisés par une rotation de 60 ° autour de la normale du plan de croissance (111). Les points marqués d'un pentagone correspondent aux pôles $\{111\}$ de grains de GaP caractérisés par une rotation de 60 ° autour des pôles marqués d'un triangle ou d'un carré. Finalement, les points marqués d'un hexagone correspondent aux pôles $\{111\}$ de grains de GaP caractérisés par une rotation de 60 ° autour des pôles marqués d'un pentagone. L'analyse de ces orientations nous permet d'établir que les grains de GaP croissent en conservant une symétrie d'ordre 3, caractérisée par la rotation de 60°. De plus, il est important de mentionner que la structure observée est la conséquence de l'introduction de Mn. En effet, comme nous l'avions remarqué à la section 4.2.2, les couches de GaP/GaP(111) ne semblent pas contenir ce genre de défaut. D'ailleurs, l'observation des images TEM de la Figure 5-17 montre que la couche tampon de GaP est sans défaut et plane. C'est au moment du dépôt de la couche de GaP:MnP que l'on voit apparaître les défauts cristallins et la rugosité.

À partir de ces résultats, on peut proposer un scénario pour expliquer ces orientations multiples. Ce scénario est en fait très semblable à ce que nous avons proposé lors de notre analyse des couches obtenues à 600 °C sur GaP(001) (voir Appendix 1, section 5.1.6). La présence de plusieurs grains de GaP orientés différemment (mais avec une symétrie d'ordre 3) provient de défauts d'empilement qui croissent sur des facettes $\text{GaP}\{111\}$. Au cours de la croissance, les orientations se multiplient, car de nouvelles facettes $\text{GaP}\{111\}$ apparaissent. Au début de la croissance, les défauts d'empilement se forment sur le plan de croissance, ce qui produit des grains possédant des rotations de 60 ° autour de la normale du plan de croissance

(111). À cause de la présence d'agrégats qui perturbent la croissance de la matrice de GaP, des facettes $\{111\}$ apparaissent. Ces facettes ont leur normale parallèle aux pôles marqués de triangles et de carrés noirs. Sur ces facettes croissent des défauts d'empilement ayant des rotations de 60° autour de la normale à la facette. Le symbole du pentagone indique les pôles $\{111\}$ associés à ce nouvel ensemble de grains. Ensuite, le même phénomène continue, et on observe des défauts qui croissent sur les facettes $\{111\}$ provenant des grains « pentagones ». Ce nouvel ensemble de défauts produit des pôles $\{111\}$, marqués d'un hexagone. Les autres points de faible intensité correspondent à des pôles $\{111\}$ provenant de défauts ayant crû sur les facettes provenant des grains « hexagones ». Le phénomène se résume donc à une succession de création de facettes qui se multiplient en raison de la symétrie d'ordre 3 des défauts d'empilement. Pour des temps de dépôt plus longs, la quantité de facettes augmente et on observe un plus grand nombre de points d'intensité. On remarque, entre autres, que l'intensité des pôles suit la règle suivante : $I_{\text{carré}} > I_{\text{pentagone}} > I_{\text{hexagone}}$. De plus, on observe que pour la couche ayant crû pendant seulement 15 minutes [Figure 5-18 (b)] l'intensité des pôles « hexagones » est beaucoup plus faible.

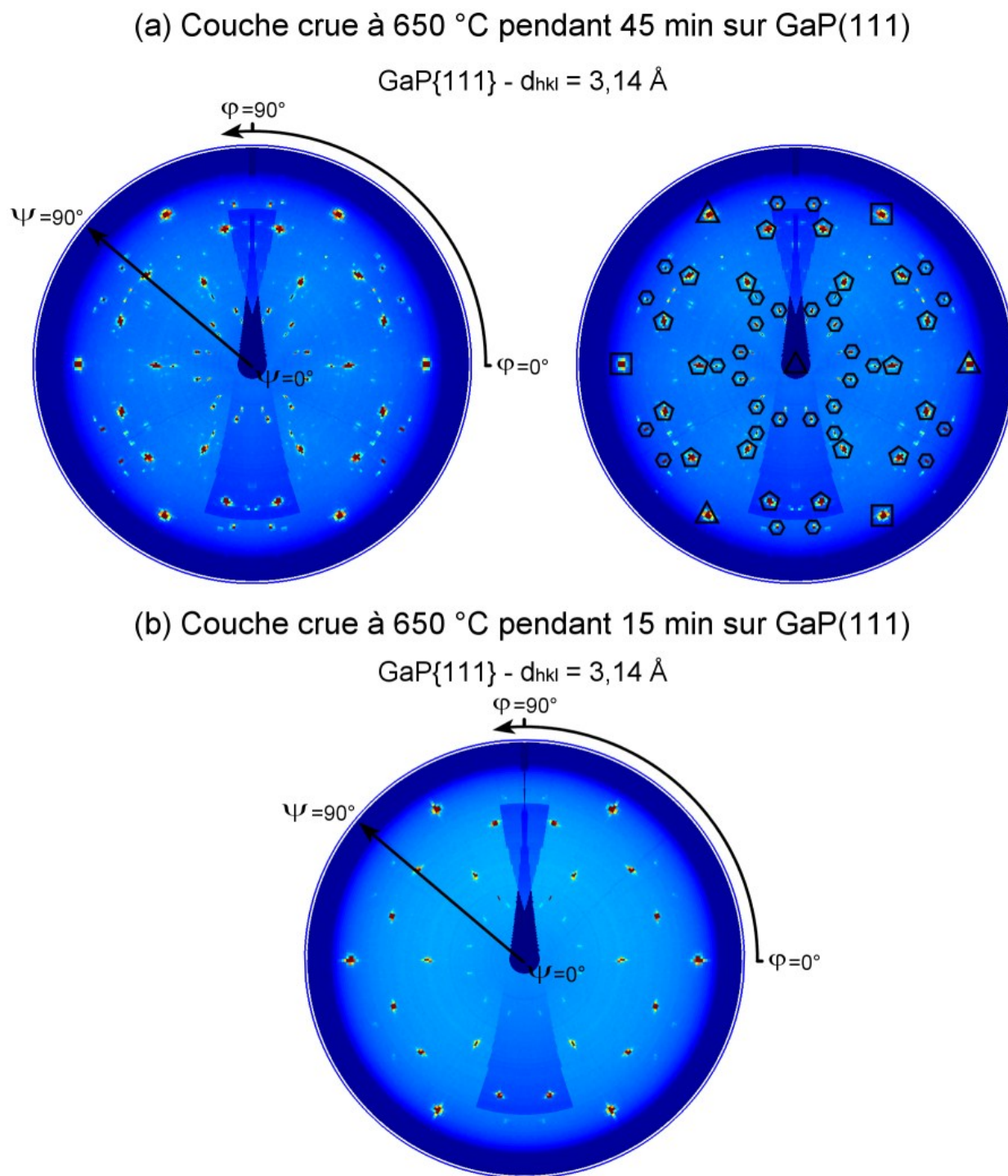






Figure 5-18 Figures de pôles des plans GaP{111} pour des couches de GaP:MnP ayant crû sur un substrat GaP(111). Les mesures ont été réalisées pour une plage en ϕ d'environ 200°. (a) Échantillon *GMP(111)a*. Les symboles présents sur la figure de droite indiquent l'origine des pics telle que présentée au Tableau 5-6. (b) Échantillon *GMP(111)e* [échantillon montré à la Figure 5-17(b)].

Tableau 5-6 Signification des symboles utilisés à la Figure 5-18 (a) pour la caractérisation de la matrice de GaP sur substrat de GaP(111)

Nom du symbole	Symboles utilisés à la Figure 5-18	Signification (origines des pics)
Triangle noir		Pôles {111} du substrat
Carré noir		Pôles {111} provenant de grains ayant une rotation de 60 ° autour du pôle GaP(111) (axe de croissance)
Pentagone noir		Pôles {111} provenant de grains ayant une rotation de 60 ° autour des pôles marqués des symboles « triangle noir » et « carré noir »
Hexagone noir		Pôles {111} provenant de grains ayant une rotation de 60 ° autour des pôles marqués du symbole « pentagone noir »

5.2.1.2 Texture des agrégats de MnP







La présente section traite des résultats préliminaires obtenus sur la texture des agrégats de MnP pour les couches ayant crû sur des substrats orientés GaP(011) et GaP(111). Nous nous intéresserons uniquement à la texture de la phase MnP. Nous ne traiterons pas de la texture de la phase Mn₂P ni de celle non identifiée, puisque leur présence est largement inférieure à celle du MnP, comme nous l'avons mentionné à la section 5.1.3.1.

L'analyse proposée dans la présente section est beaucoup plus succincte que celle présentée pour les couches ayant crû sur GaP(001), mais elle permet néanmoins de révéler quelques observations intéressantes. D'abord, les familles d'orientations principales déterminées dans les couches ayant crû sur GaP(001) sont également présentes dans les couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111). On observe aussi les mêmes alignements d'axiotaxie d'un substrat à l'autre. La conclusion principale qui se dégage de cela est que la configuration de la texture des

grains de MnP est similaire d'un substrat à l'autre. Autrement dit, on observe que les familles d'orientations cristallographiques sont essentiellement les mêmes d'un substrat à l'autre, mais que la quantité relative des agrégats dans chacune des familles varie selon le substrat.

La Figure 5-19 présente les figures de pôles des plans $\text{MnP}\{020\}$ et $\text{MnP}\{002\}$ d'une couche obtenue à 650 °C pendant 45 minutes sur GaP(011) [échantillon *GMP(011)b* montré à la Figure 5-16(a)]. Les points d'intensité élevée correspondent à des grains de MnP alignés selon certaines relations d'orientations avec la matrice de GaP. Comme il s'agit d'une analyse préliminaire, nous n'avons relevé que les relations d'orientations des signaux les plus intenses. Ces relations sont présentées dans le Tableau 5-7. La première constatation est que les familles d'orientations les plus intenses sont exactement les mêmes que celles rapportées dans les couches obtenues à 650 °C sur GaP(001). En effet, la relation d'orientations dominante est celle où les plans $\text{MnP}\{001\}$ (axe-*c* du MnP) s'alignent avec la famille de plans $\{011\}$ du GaP. On peut s'en convaincre en observant la figure de pôles $\text{MnP}\{002\}$, où les points d'intensité « *red circle* » coïncident avec les pôles $\{011\}$ du GaP (ces pôles sont illustrés à la Figure 3-15). On remarque également d'autres orientations, marquées des symboles « carré noir » et « point noir ». L'orientation « carré noir » correspond à des grains où l'axe-*b* du MnP pointe dans la direction de croissance GaP(011). L'orientation « point noir » correspond à des grains où les axes *b* et *c* du MnP pointent dans la direction normale des plans GaP(010) ou GaP(001). Mentionnons que ces deux dernières familles n'ont pas été observées dans les couches ayant crû sur GaP(001). Il s'agit donc de deux nouvelles familles qui n'avaient pas été observées jusqu'à présent.

Tableau 5-7 Les relations d'orientations pour les orientations observées sur la Figure 5-19. Caractérisation de l'échantillon *GMP(011)b*.

Nom du symbole*	Symboles utilisés à la Figure 5-19	Relations d'orientations
<i>Red circle</i>		MnP(010)//GaP{001} et MnP(001)//GaP{110}
<i>Green vertical line</i>		MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)//GaP($\bar{1}10$) MnP(010)//GaP($\bar{1}11$) et MnP(001)//GaP(110)
<i>Purple backslash</i>		MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)//GaP($\bar{1}01$) MnP(010)//GaP($\bar{1}11$) et MnP(001)//GaP(101)
<i>Orange forward slash</i>		MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)//GaP(01 $\bar{1}$) MnP(010)//GaP($\bar{1}11$) et MnP(001)//GaP(0 $\bar{1}1$)
Carré noir		MnP(010)//GaP(011) et MnP(001)//GaP(0 $\bar{1}1$)
Point noir		MnP(010)//GaP(010) et MnP(001)//GaP(001) MnP(010)//GaP(001) et MnP(001)//GaP(010)

* Nous avons conservé les noms anglais de certaines orientations pour indiquer que se sont les mêmes que celles rapportées dans l'article présenté à la section 5.1.

Une brève analyse qualitative des figures de pôles des échantillons obtenus à 600, à 650 et à 700 °C montre que la texture des grains de MnP varie avec la température de croissance. La Figure 5-20 présente les figures de pôles des plans MnP{020} des trois échantillons mentionnés. On remarque que, d'un échantillon à l'autre, la position des points d'intensité associés à MnP varie peu, mais que l'intensité relative varie fortement. Ceci indique que la proportion d'agrégats dans chaque famille change en fonction de la température de croissance, comme nous l'avons observé dans les couches ayant crû sur GaP(001). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les mécanismes d'orientation proposés à la section 5.1 (voir explication section 5.1.4) sont également responsables de ce que nous observons dans les couches ayant crû sur GaP(011).

Rappelons ici ce que nous avons proposé : (i) le changement de température de croissance favorise certains alignements par rapport à d'autres, parce que les coefficients d'expansion thermique du MnP sont suffisamment élevés pour modifier les alignements préférentiels; (ii) le changement de morphologie de la surface de croissance de la matrice de GaP modifie les orientations cristallographiques des agrégats de MnP.

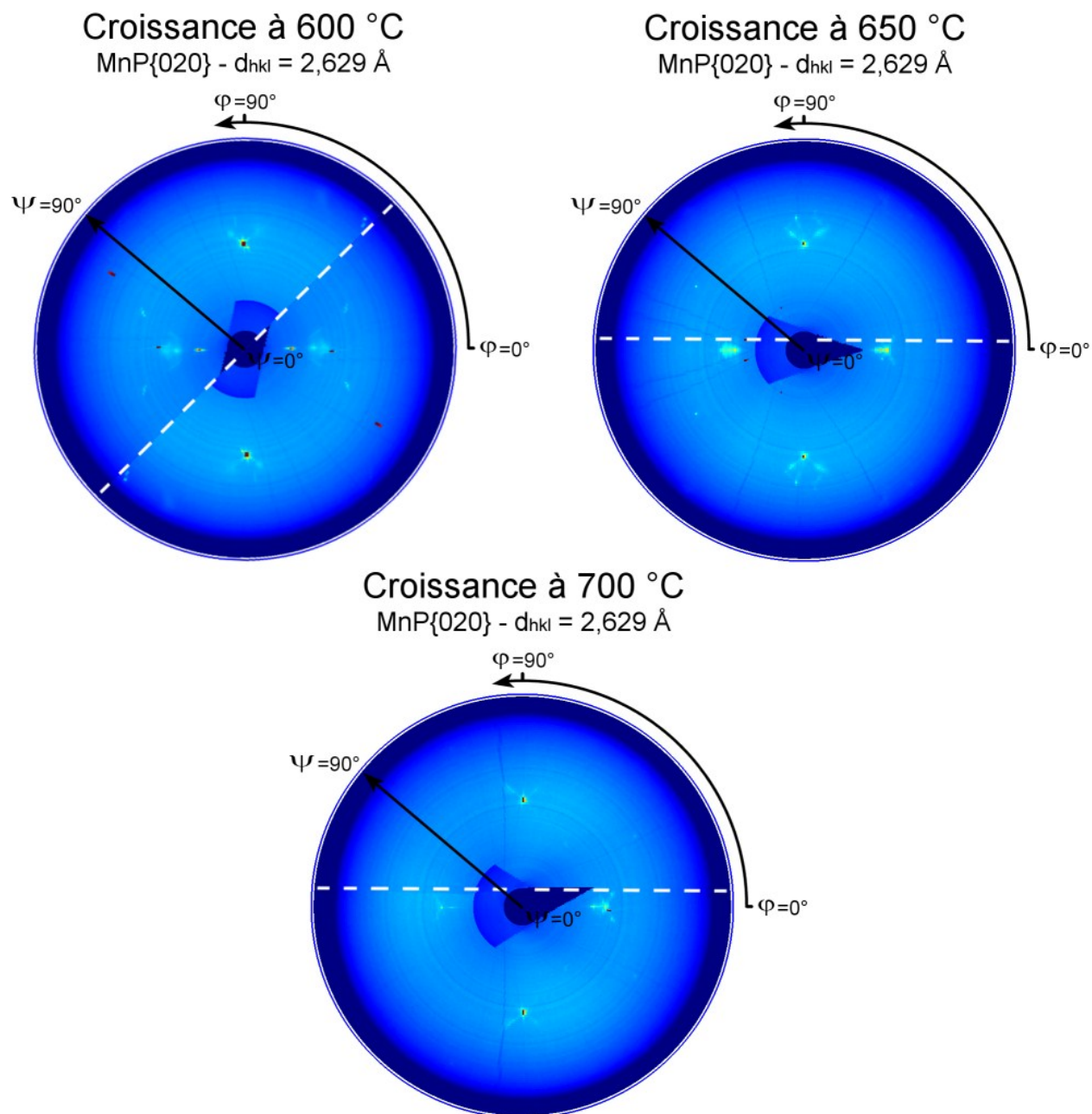


Figure 5-20 Figures de pôles des plans $\text{MnP}\{020\}$ des échantillons $\text{GMP}(011)a$, $\text{GMP}(011)b$ et $\text{GMP}(011)c$ [couche ayant crû sur des substrats $\text{GaP}(011)$ pour des températures de croissance de 600, de 650 et de 700 °C]. Note : La figure de pôles de l'échantillon crû à 650 °C est différente de celle présentée à la Figure 5-19 bien qu'il s'agisse du même échantillon. Les figures de pôles présentées ici ont été réalisées sur un montage différent, équipé d'un détecteur plan ou lieu d'un détecteur linéaire. C'est ce qui explique l'intensité réduite des signaux de diffraction.

Nous avons également étudié la texture des agrégats de MnP pour des couches ayant crû sur des substrats GaP(111). La Figure 5-21 présente les figures de pôles MnP{211} et MnP{121} de l'échantillon *GMP(111)a* (couche obtenue à 650 °C pendant 45 minutes). Les symboles utilisés pour illustrer les familles d'orientations sont définis dans le Tableau 5-8. L'illustration montre que la totalité des agrégats semblent adopter l'orientation « *purple/orange/green line* ». En effet, nous ne détectons pas d'autres familles d'orientation. Ceci n'exclut pas la présence d'autres orientations, mais leur quantité est inférieure à notre seuil de détection³⁰. La famille « *purple/orange/green line* » correspond à des agrégats ayant la relation d'orientations suivante : MnP{010}//GaP{111} et MnP{001}//GaP{011}. Puisque les surfaces GaP{111} possèdent une symétrie d'ordre 3, il existe trois relations d'orientations équivalentes. Nous les avons indiquées en utilisant trois couleurs, soit « *purple* », « *orange* » et « *green* ». Les signaux indiqués sur les figures de pôles correspondent à des agrégats où l'axe-*b* du MnP pointe dans la direction de croissance GaP(111). On suppose qu'il s'agit d'agrégats qui croissent sur la surface initiale GaP(111). On observe également des signaux de très faible intensité, marqués de flèches blanches sur la figure de pôles MnP{121}. Ils proviennent d'agrégats qui croissent sur les facettes marquées des symboles « triangle noir » et « carré noir » à la Figure 5-18.

Finalement, on observe clairement des signaux d'axiotaxie sur les figures de pôles. Sur la Figure 5-21, ils sont indiqués par des arcs de cercle noirs. L'alignement axiotaxial observé dans cette couche est le même que celui déterminé lors de notre analyse des couches ayant crû sur GaP(001), soit MnP{001}//GaP{011}. Cette observation nous porte à croire que la croissance axiotaxiale n'est pas un phénomène isolé des couches hétérogènes de GaP:MnP ayant crû sur GaP(001). Il semble plutôt que ce type de texture soit un phénomène fréquent et inhérent à cette classe de matériau.

³⁰ Nous avons estimé qu'un volume de MnP de $2 \times 10^{12} \text{ nm}^3$ (i.e. 4×10^8 agrégats de MnP considérant un volume moyen de 6000 nm^3 par agrégats) est nécessaire pour observé des signaux de diffraction de la phase MnP. Nous avons fait l'estimation à partir de l'échantillon de 30 nm d'épaisseur [GMP(t30)] qui présente des pics de diffraction très faibles, à peine visibles, donc proches du seuil de détection. À partir des images TEM nous avons estimé la quantité d'agrégats de MnP couverte par le faisceau de rayons X de $1 \times 1 \text{ mm}$.

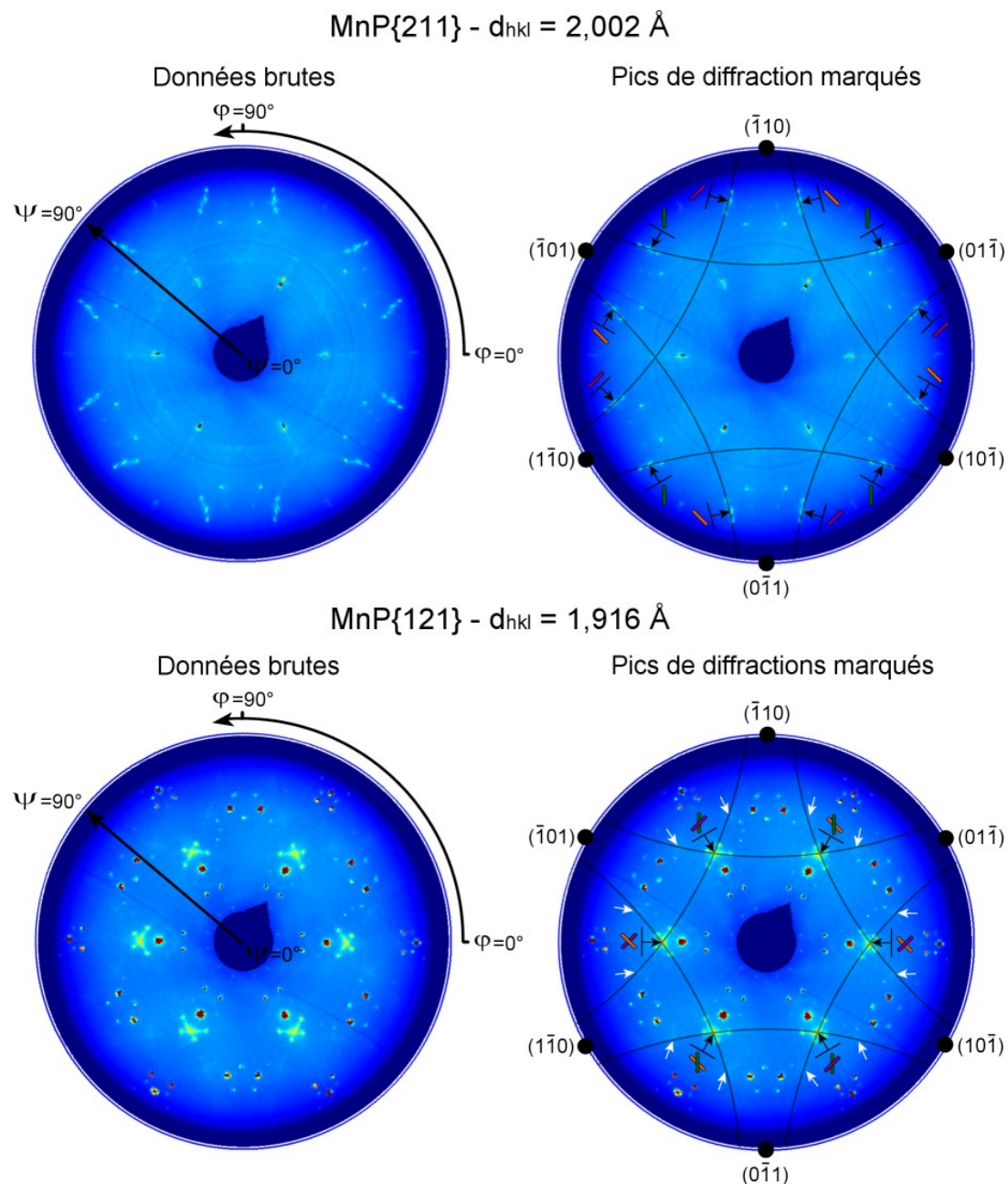





Figure 5-21 Figures de pôles des plans MnP{211} et MnP{121} de l'échantillon *GMP(111)a* (couche de GaP:MnP obtenue à 650 °C pendant 45 minutes). Les symboles de couleurs indiquent les orientations les plus intenses. Les relations d'orientations associées aux symboles sont présentées dans le Tableau 5-8. Les points d'intensité très intenses de couleur rouge proviennent de la matrice de GaP. Les flèches blanches indiquent les agrégats qui croissent sur les facettes marqués des symboles « triangle noir » et « carré noir » à la Figure 5-18. Les arcs de cercle en noir indiquent les signaux d'axiotaxie.

Tableau 5-8 Les relations d'orientations pour les orientations observées sur la Figure 5-21.
Caractérisation de l'échantillon $GMP(111)a$.

Nom du symbole*	Symboles utilisés à la Figure 5-21	Relations d'orientations
<i>Green vertical line</i>		MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)//GaP($\bar{1}10$) MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)// GaP($1\bar{1}0$)
<i>Purple backslash</i>		MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)//GaP($\bar{1}01$) MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)// GaP($10\bar{1}$)
<i>Orange forward slash</i>		MnP(010)//GaP(111) et MnP(001)// GaP($0\bar{1}1$) MnP(010)//GaP($\bar{1}11$) et MnP(001)// GaP($01\bar{1}$)

*Nous avons conservé les noms anglais, car les orientations sont les mêmes que celles rapportées dans l'article présenté à la section 5.1.

Chapitre 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le présent chapitre est une synthèse et une mise en commun des résultats les plus importants présentés dans les articles et les sections de résultats supplémentaires. Nous proposerons également des pistes pour approfondir les travaux amorcés dans la présente thèse.

6.1 Croissance et microstructures de couches hétérogènes

Les deux premiers objectifs de cette thèse consistaient à explorer la croissance de couches hétérogènes par MOVPE et à déterminer l'effet des paramètres de croissance sur la structure des couches. Nous avons été en mesure d'obtenir des couches hétérogènes épitaxiales par MOVPE. Ces couches contiennent principalement des agrégats de MnP fortement texturés dont la taille varie entre 15 et 50 nm. Les agrégats sont distribués uniformément dans la matrice cristalline de GaP et occupent de 3 à 8 % du volume. Ces résultats peuvent sembler simplistes mais, jusqu'à très récemment (voir Réf. [33]), aucun travail n'était parvenu à obtenir ce genre de caractéristiques pour des couches obtenues par épitaxie (sans recuit subséquent). Nous avons vu au chapitre 2 que la croissance par MOVPE de GaAs:MnAs produit généralement des agrégats beaucoup plus volumineux, de l'ordre de 100 nm, et généralement situés en surface de la couche. Or, les couches obtenues dans le présent travail possèdent des propriétés structurales prometteuses d'un point de vue technologique : agrégats répartis uniformément dans la matrice, cohérence ou semi-cohérence des agrégats dans une matrice cristalline, taille des agrégats de 5 à 50 nm (ajustable avec la température), densité d'agrégats ajustable avec la quantité de Mn dans la couche. Ces caractéristiques structurales sont généralement requises pour le développement de dispositifs pour lesquels l'ajustement des propriétés magnétiques, optiques et de transport électrique est important. De plus, l'utilisation du dépôt par MOVPE élimine l'étape du recuit et est bien adaptée à l'intégration et à la production industrielle.

6.1.1 Synthèse et perspectives

Nous avons déterminé l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés structurales. Nos observations sont résumées dans les tableaux 6.1 à 6.4. Nous y présentons les résultats les plus importants, en fonction des différents paramètres de croissance : la température de croissance au Tableau 6-1, le flux du précurseur de manganèse au Tableau 6-2, le ratio V/III

au Tableau 6-3 et l'orientation du substrat au Tableau 6-4. La mise en commun de ces résultats permet de tirer quelques grandes conclusions.

6.1.1.1 Matrice de GaP et défauts d'empilement

La réalisation de couches hétérogènes épitaxiales sans défauts s'obtient pour une plage de température relativement mince centrée autour de 650 °C. À 700 °C la couche devient très rugueuse, alors qu'on observe la formation de défauts d'empilement à 600 °C. La présence de défauts d'empilement dans les couches de GaP:MnP obtenues à 600 °C est un phénomène reproductible qui a été observé sur différentes orientations de substrats, par exemple dans les couches obtenues sur GaP(001), GaP(011) et GaP(111). Sous les 600 °C il y a rupture de l'épitaxie. À partir des mesures de cartographies de l'espace réciproque et des images TEM obtenues sur les échantillons ayant crû à 600 °C sur GaP(001), nous avons proposé au chapitre 5 une séquence d'événements permettant d'expliquer la rupture de l'épitaxie : (i) la présence d'agrégats sur la surface de croissance augmente la rugosité de la matrice de GaP; (ii) en poursuivant le dépôt, cette rugosité se transforme en facettes de GaP{111}; (iii) à basse température, les adatoms sur les facettes {111} occupent des sites qui résultent en des défauts d'empilement; (iv) pour une couche qui contient une grande quantité de ces défauts on peut imaginer que la poursuite du dépôt amènerait l'amorphisation de la couche (i.e. rupture de l'épitaxie).

Pour mieux comprendre la formation de ces défauts et du lien avec la température, il faudrait caractériser des couches obtenues à des températures comprises entre 600 et 650 °C. Cela n'a pas été fait dans nos travaux et serait un bon point de départ pour la poursuite du projet.

6.1.1.2 Taille des agrégats

Nos travaux montrent que la taille des agrégats et la largeur de la distribution augmentent avec la température de dépôt (de 600 à 700 °C). Ce résultat est en accord avec la littérature sur les couches de GaAs:MnAs obtenues par recuit, qui montre que la taille des agrégats augmente avec la température de recuit (de 500 à 750 °C). L'explication la plus probable est que l'augmentation de la température favorise la diffusion des Mn, ce qui favorise la formation d'agrégats plus volumineux. L'ajustement de la taille et de la distribution de taille des agrégats est un critère important d'un point de vue magnétique. Par exemple, la coercivité de la couche hétérogène va

dépendre de la taille des agrégats. Il est donc souhaitable de pouvoir ajuster la taille et d'obtenir une distribution de taille la plus étroite possible. Bien que nos résultats montrent que la température permet un certain ajustement de la taille, cela reste encore limité. Cependant, nous discuterons un peu plus loin du fait que la taille pourrait être ajustable à partir du taux de croissance (section 6.1.2).

6.1.1.3 Densité d'agrégats

La densité volumique des agrégats dépend du flux du précurseur de manganèse. Une augmentation du flux de Mn favorise une plus grande quantité d'agrégats tout en gardant leur taille essentiellement constante. Une étude préliminaire suggère aussi que la densité d'agrégats augmente en fonction du ratio V/III (i.e. proportion de phosphore dans la chambre de dépôt). En effet, les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution montrent clairement que la déformation de la couche augmente avec le ratio V/III, ce qui est cohérent avec une augmentation de la quantité d'agrégats. Cependant, le lien entre densité d'agrégats et ratio V/III doit être vérifié. Une solution possible serait de caractériser par TEM des couches obtenues à des ratios V/III fortement séparés (ex. : 20 et 100). De cette façon, on pourrait vérifier si la variation de la déformation de la couche mince de GaP:MnP provient de la densité des agrégats ou d'une autre propriété, comme la taille.

6.1.1.4 Nature des agrégats

La caractérisation structurale par cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque a permis d'identifier les phases cristallines des agrégats. Les mesures révèlent que tous les échantillons contiennent majoritairement des agrégats de MnP-orthorhombique et parfois, selon les conditions de croissance, des agrégats de Mn₂P-hexagonale et d'une troisième phase épitaxiale toujours non identifiée. Nous avons observé que la formation de ces deux dernières phases est favorisée à plus haute température et se produit simultanément. La comparaison des résultats obtenus en fonction des orientations des substrats indique que le Mn₂P apparaît à des températures plus élevées dans les couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111) que sur GaP(001). Cela suggère que la formation de Mn₂P dépend de la surface de croissance. On peut penser que la surface de croissance des substrats GaP(011) et GaP(111) ne permet pas un alignement favorable entre les plans cristallins de l'agrégat Mn₂P et de la matrice de GaP.

Autrement dit, une déformation trop grande à l'interface empêche, semble-t-il, la formation de la phase Mn_2P .

La troisième phase épitaxiale non identifiée reste un mystère. Les pics de diffraction associée à cette phase ne sont attribuables à aucun alliage binaire connu de Mn-P ou de Mn-Ga. Pour identifier l'origine de ces pics, nous suggérons de réaliser des cartographies de l'espace réciproque sur une plus grande plage angulaire. Cela permettrait d'augmenter la quantité de pics de diffraction observés et faciliterait l'identification de la phase.

Nos travaux ont montré que le système hétérogène GaP:MnP contient au moins deux phases magnétiques, MnP et Mn_2P . D'un point de vue technologique il est souhaitable que les couches hétérogènes soit composées seulement de la phase ferromagnétique la plus forte, MnP dans ce cas-ci. Nous avons vu qu'une diminution de la température à 600 °C permet d'éliminer les autres phases. Par contre, à ces températures on favorise l'apparition de défauts d'empilement. Il semble donc difficile d'obtenir des couches sans défauts et contenant MnP seulement, du moins dans les couches ayant crû sur GaP (001). En effet, nous avons été en mesure d'obtenir de telles couches sur GaP(011). À la lumière de ces considérations, il serait intéressant de faire quelques dépôts sur GaP(001) à des températures intermédiaires comprises entre 600 et 650 °C.

Le fait qu'il y ait plusieurs phases dans le système GaP:MnP suggère que cela soit aussi le cas dans des systèmes semblables (ex. : GaAs:MnAs). Rappelons que la détection du Mn_2P a été rendue possible uniquement grâce à l'utilisation de la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque, les mesures conventionnelles de diffraction des rayons X ou de microscopie électronique en transmission ne permettant pas une détection aussi systématique des phases. Or, la caractérisation structurale présentée dans la majorité des études réalisées dans ce domaine repose essentiellement sur ces techniques. Il est donc probable que les outils de caractérisation de plusieurs des travaux publiés jusqu'à maintenant n'étaient pas en mesure de détecter toutes les phases présentes dans les couches.

Tableau 6-1 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction de la température de croissance. Substrat GaP(001), flux Mn = 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 1000 nm.

Température de croissance	Nature des agrégats	Quantité d'agrégats	Taille des agrégats	Matrice
700 °C	MnP majoritairement Mn ₂ P 3 ^e phase non identifiée	Distribution spatiale uniforme Fraction volumique : 3,7 ± 3 %	Forme ellipsoïdale Taille moy. : 40 nm Dist. : de 15 à 130 nm	Cavité dans la matrice (taille : de 50 à 100 nm)
650 °C	MnP majoritairement Mn ₂ P 3 ^e phase non identifiée	Distribution spatiale uniforme Fraction volumique : 7,3 ± 3 %	Forme ellipsoïdale Taille moy. : 30 nm Dist. : de 15 à 40 nm	Exempt de défauts Aucune détection de Mn dans la matrice
600 °C	MnP	Distribution spatiale uniforme Fraction volumique : 4,6 ± 2 %	Forme ellipsoïdale Taille moy. : 25 nm Dist. : de 15 à 40 nm	Forte présence de défauts d'empilement
< 600 °C	Couche non épitaxiale. Observée même à de très faibles flux de Mn : ~ 0,0025 $\mu\text{mole min}^{-1}$			

Faits saillants:

- La phase MnP des agrégats est majoritaire peu importe la température de croissance.
- La quantité d'agrégats de Mn₂P augmente avec la température.
- Augmentation de la taille des agrégats avec la température.
- La croissance à 650 °C donne des couches épitaxiales hétérogènes sans défauts de structure.

Tableau 6-2 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction du flux de MCTMn. Substrat GaP(001), température = 650 °C, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 300 nm.

Flux de MCTMn	Quantité d'agrégats	Taille des agrégats	Matrice
0.4 $\mu\text{mole min}^{-1}$	Fraction volumique des agrégats: 3,5±0,3%	Forme ellipsoïdale Taille moy. : 20-23 nm Dist. : de 15 à 30 nm	Exempt de défauts Aucune détection de Mn dans la matrice (< 0,5%) Augmentation du taux de croissance de 20% en fonction du flux de MCTMn
0.6 $\mu\text{mole min}^{-1}$	Fraction volumique des agrégats: 4,1±0,3%		
0.8 $\mu\text{mole min}^{-1}$	Fraction volumique des agrégats: 5,2±0,3%		

Fait saillant :

- La densité d'agrégats augmente avec le flux de Mn, mais la taille des agrégats reste constante.

Tableau 6-3 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction du ratio V/III. Substrat GaP(001), température = 650 °C, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 300 nm.

Ratio V/III	Quantité d'agrégats	Taille des agrégats	Matrice
40-60-80-100	Augmentation de la densité d'agrégats en fonction du ratio V/III	Reste constante	Augmentation de la déformation de a_{\perp} en fonction du ratio V/III

Fait saillant :

- Nous proposons que la déformation augmente parce que l'apport de phosphore fait augmenter la quantité des agrégats.

Tableau 6-4 : Synthèse de la caractérisation structurale des couches de GaP:MnP en fonction de l'orientation du substrat et de la température de croissance. Flux Mn = 1,00 $\mu\text{mole min}^{-1}$, temps du dépôt = 45 min, ratio V/III = 80, épaisseur nominale des échantillons = 1000 nm [sauf pour l'échantillon obtenu à 600 °C sur GaP(111)]

Substrat	Température de croissance	Nature des agrégats	Matrice
(001)	600 °C	MnP	Forte présence de défauts d'empilement
	650 °C	MnP, Mn ₂ P et 3 ^e phase non-identifiée	Exempt de défauts
	700 °C	MnP, Mn ₂ P et 3 ^e phase non-identifiée	Cavité dans la matrice
(011)	600 °C	MnP	Forte présence de défauts d'empilement
	650 °C	MnP	Faible présence de défauts d'empilement
	700 °C	MnP, Mn ₂ P et 3 ^e phase non-identifiée	Exempt de défauts
(111)	600 °C*	MnP	Forte présence de défauts d'empilement pour toutes les températures
	650 °C	MnP	
	700 °C	MnP, Mn ₂ P et 3 ^e phase non-identifiée	
	750 °C	MnP, Mn ₂ P et 3 ^e phase non-identifiée	

Faits saillants :

- Aucune détection de secondes phases à 650 °C pour les couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111)
- Augmentation des défauts d'empilement lorsque la température de croissance diminue
- Forte présence de défauts d'empilement pour toutes les couches ayant crû sur GaP(111)

* Paramètres de croissance pour cet échantillon : flux Mn = 0,75 $\mu\text{mole min}^{-1}$, temps du dépôt = 15 min, ratio V/III = 80

6.1.2 Le taux et l'interruption de croissance

Certain éléments associés à la croissance n'ont pas été abordés dans la présente thèse. C'est le cas du taux et de l'interruption de croissance de la matrice de GaP (variation du flux du précurseur de Ga). Comme la matrice croît simultanément avec les agrégats et qu'elle les englobe graduellement, on peut imaginer que le taux de croissance ainsi que la séquence d'introduction du Mn affecteraient certaines propriétés structurales des agrégats. Par exemple, la taille des agrégats pourrait-elle être régulée par le taux de croissance? En effet, si le taux de croissance est faible, les agrégats sont exposés à une diffusion des Mn en surface, alors que quand l'agrégat est complètement encastré dans la matrice, la diffusion des Mn se fait dans le volume. Puisque la mobilité des Mn est plus grande en surface qu'en volume, cela porte à croire que les agrégats pourraient être plus volumineux pour des taux de croissance faibles alors que les agrégats rapidement entourés par la matrice auraient des dimensions plus petites.

6.2 Texture et mécanismes de formation

Afin d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des couches hétérogènes nous avons caractérisé en détail la texture des agrégats ferromagnétiques en fonction des paramètres de croissance. Nous avons proposé un modèle de croissance qui explique la texture des agrégats et son évolution en fonction des paramètres de croissance. La présente section propose une synthèse des résultats concernant la texture et une discussion sur les mécanismes de formations des agrégats.

6.2.1 Synthèse des résultats

Nous avons obtenu les cartographies tridimensionnelles de l'espace réciproque de plus de 15 échantillons provenant de quatre séries. Le Tableau 6-5, résume les principales observations concernant la texture en fonction des séries d'échantillons. On remarque d'abord que les agrégats de MnP peuvent croître selon plusieurs orientations épitaxiales différentes (que nous avons séparées en familles d'orientations). Bien qu'il semble y avoir une multitude d'orientations possibles, la majorité des familles partagent la même relation d'orientations : les plans $\text{MnP}\{001\}$ sont parallèles aux plans $\text{GaP}\{110\}$. Nous constatons qu'un accord semi-cohérent est possible entre ces deux plans : la distance de cinq plans $\text{MnP}(001)$ coïncide avec celle de quatre plans $\text{GaP}\{110\}$. À une température de croissance de 650 °C, le désaccord est de 0.6% ce qui est

suffisamment faible pour permettre l'hétéroépitaxie. *Une des conclusions importantes de la présente thèse est que la texture des agrégats de MnP dans le système GaP est principalement gouvernée par l'accord semi-cohérent des plans $\text{MnP}\{001\}$ parallèles aux plans $\text{GaP}\{110\}$.*

Notre étude a également révélé que la texture des agrégats de MnP varie selon les paramètres de croissance. On constate que les familles d'orientations détectées dans les échantillons sont généralement les mêmes. Par contre, leur fraction relative (la fraction relative d'une famille d'orientations correspond au pourcentage d'agrégats ayant cette orientation par rapport à tous les autres agrégats) varie fortement en fonction de l'épaisseur des couches, de la température de croissance et de l'orientation du substrat. Nos observations sont résumées dans les prochains paragraphes.

6.2.1.1 Épaisseur des couches

Les différentes familles d'orientations apparaissent progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Au chapitre 5 nous avons proposé un modèle de croissance qui explique ce phénomène (section 5.1.4 et Figure 5-12). Les premiers nanomètres de la couche hétérogène sont constitués principalement d'agrégats de la famille *red circle* [agrégats qui croissent sur la surface $\text{GaP}(001)$]. La poursuite du dépôt fait apparaître de nouvelles orientations, qui correspondent à des agrégats qui croissent sur des facettes de type $\{hhl\}$ (ex. : $\{111\}$, $\{113\}$). Nous avons attribué la présence de ces nouvelles orientations au fait que la surface de croissance $\text{GaP}(001)$ se modifie lors du dépôt. En effet, les observations TEM montrent que la présence des premiers agrégats sur la surface (001) perturbe la croissance de la matrice et entraîne la formation de facettes $\text{GaP}\{111\}$. Il devient alors possible aux agrégats de croître sur les facettes $\text{GaP}\{111\}$ et d'adopter des orientations caractérisées par l'accord semi-cohérent $\text{MnP}\{001\} // \text{GaP}\{110\}$. Notre modèle repose donc sur l'idée que la texture des agrégats se modifie avec l'épaisseur de la couche parce que la morphologie de la surface de dépôt change. Cependant, notre modèle ne tient pas compte du fait que les agrégats formés au début du dépôt subissent un recuit durant la période de croissance. Ce recuit pourrait avoir un effet important sur la taille, la densité et possiblement la texture des nanoagrégats si la diffusion du Mn en volume est significative. Dans nos travaux, nous n'avons pas abordé la question de la diffusion du Mn (en volume ou en surface). Or, il est fort probable que la diffusion joue un rôle important lors de la formation des agrégats. La continuation de nos travaux devrait donc se concentrer sur cet aspect. Une piste de solution serait

d'étudier l'effet du recuit dans les couches hétérogènes. Pour vérifier si le recuit affecte la texture des agrégats, il suffit de comparer la texture des agrégats de couches hétérogènes obtenues dans les mêmes conditions et dont l'une est ensuite recuite.

Le fait que la texture se modifie avec l'épaisseur du dépôt suggère qu'il serait possible de limiter la texture des agrégats à l'orientation *red circle*. En effet, nous pourrions procéder à une croissance par étapes comme suit : (1) croissance d'une première couche d'agrégats, environ 20 nm de dépôt; (2) interruption du flux de Mn et croissance d'une couche de GaP assez épaisse pour enfouir la couche d'agrégats et empêcher la formation de facettes $\text{GaP}\{111\}$; (3) réintroduction du manganèse pour la croissance d'une seconde couche d'agrégats, et ainsi de suite en alternant GaP et GaP:MnP. Dans pareille situation, les agrégats de MnP vont croître sur une surface orientée (001), et nous devrions obtenir une couche mince dont la texture des agrégats est dominée par l'orientation *red circle*.

6.2.1.2 Température de croissance

Nos mesures montrent que la texture des agrégats varie fortement avec la température de croissance. Nous avons observé au moins deux phénomènes qui, à l'étape de la germination des agrégats, pourraient expliquer ce comportement. D'abord, la morphologie de la surface de croissance de la matrice change en fonction de la température de croissance. Ceci est particulièrement évident à 600 °C, où la matrice contient beaucoup de défauts plans parallèles aux facettes $\text{GaP}\{111\}$. La grande disponibilité de facettes $\{111\}$ pendant le dépôt à 600 °C favorise la croissance d'agrégats sur ces facettes. Ensuite, le MnP possède des coefficients d'expansion thermique beaucoup plus grands que ceux du GaP. Par conséquent, la variation de la température modifie les désaccords d'alignement des différentes familles d'orientation. On devrait donc s'attendre à ce que certains alignements soient favorisés à plus haute température, et à un changement de leur présence relative. Nous discuterons de ce point plus en détail à la section 6.3.

6.2.1.3 Orientation du substrat

Nous avons étudié la texture des agrégats en fonction de trois orientations de substrat, GaP(001), GaP(011) et GaP(111). L'analyse des couches ayant crû sur GaP(011) et GaP(111) révèle que la configuration de la texture des agrégats est sensiblement la même que celle

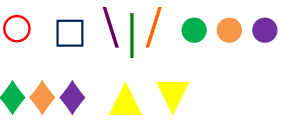
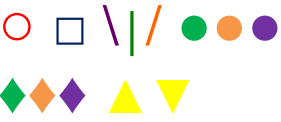


observée sur GaP(001). Les familles d'orientations cristallographiques sont les mêmes d'un substrat à l'autre. Par contre, on observe que la fraction relative d'agrégats dans chacune des familles varie selon l'orientation du substrat. Puisque, selon notre étude, la texture des agrégats est principalement caractérisée par l'accord semi-cohérent des plans $\text{MnP}\{001\}$ parallèle, aux plans $\text{GaP}\{110\}$, on retrouve les mêmes alignements préférentiels d'une orientation du substrat à l'autre.

6.2.1.4 Axiotaxie











Les mesures de cartographies de l'espace réciproque ont également révélé la présence d'axiotaxie dans le système GaP:MnP. Nous avons observé que les agrégats possèdent un alignement axiotaxial caractérisé par l'accord semi-cohérent entre les plans $\text{MnP}\{001\}$ et les plans $\text{GaP}\{110\}$. L'axiotaxie est une texture qui a été récemment découverte dans les siliciures et germaniures [134], [140], [141]. L'axiotaxie peut être vue comme une texture de fibres, où les grains possèdent un degré libre de rotation autour de la normale à un plan quelconque au lieu de la normale à la surface, comme c'est le cas pour la texture de fibres. Sur la figure de pôles, l'axiotaxie est caractérisée par des arcs de cercle centrés sur des pôles (voir Figure 5-8 à la section 5.1.3.2)

À notre connaissance, c'est la première fois que l'on rapporte l'observation d'axiotaxie dans un matériau autre que les siliciures et les germaniures. Cela suggère que l'axiotaxie est probablement un phénomène de croissance répandu, mais dont l'observation est difficile. En effet, les techniques conventionnelles de caractérisation, TEM ou diffraction des rayons X, ne permettent pas d'observer l'axiotaxie. C'est à partir de figures de pôles détaillées qu'il est possible d'observer clairement la texture axiotaxiale. L'observation d'axiotaxie dans le système GaP:MnP mène à croire que ce type de texture est probablement présent dans les autres systèmes hétérogènes (GaAs:MnAs) ou dans les couches minces de pnictures de manganèse (MnAs/GaAs). En effet, ces différents systèmes sont constitués de matériaux ayant des structures similaires, ce qui devrait mener à des textures également similaires. Comme la texture des agrégats influence les propriétés magnétiques des couches, il est important d'en connaître la nature exacte.

Tableau 6-5 Synthèse de la caractérisation de la texture des agrégats de MnP.

Orientation du substrat	Paramètres de croissance	Familles d'orientations détectées	Faits saillants
(001)	Épaisseur (nm) : 30, 100, 300 et 1000 Temp. : 650 °C	 Nous avons observé 6 grandes familles d'orientation.	<ul style="list-style-type: none"> L'alignement entre l'axe-c du MnP et les plans {110} du GaP est présent dans la majorité des familles. La fraction relative des familles varie en fonction de l'épaisseur. Au début de la croissance, seules les familles <i>red circle</i> et <i>blue square</i> sont présentes. Les autres familles deviennent de plus en plus importantes au cours du dépôt.
(001)	Température : 600, 650, 700 °C	 Nous avons observé 6 grandes familles d'orientations.	<ul style="list-style-type: none"> La texture de l'échantillon obtenu à 600 °C est expliquée par la forte présence des défauts d'empilement sur les facettes GaP{111}. La fraction relative des familles varie en fonction de la température de croissance.
(011)	Température : 600, 650, 700 °C	 Nous avons observé les mêmes orientations que celles trouvées sur le substrat GaP(001). Deux nouvelles orientations sont détectées.	<ul style="list-style-type: none"> La fraction relative des familles varie en fonction de la température de croissance.
(111)	Température : 600, 650, 700 °C	 Seul les orientations « lignes » sont présent.	<ul style="list-style-type: none"> Forte présence de défauts plans. Croissance d'agrégats sur les facettes issues des défauts plans.

Légende (exemple d'alignement pour la famille correspondante)

	MnP(010)//GaP(001) et MnP(001)//GaP(110)	 	MnP(010)//GaP($3\bar{3}4$) et MnP(001)//GaP(110) MnP(010)//GaP($3\bar{3}4$) et MnP($1\bar{2}1$)//GaP($\bar{1}10$) MnP(010)//GaP($3\bar{3}4$) et MnP($\bar{1}\bar{2}1$)//GaP($\bar{1}10$)
	MnP(110)//GaP($1\bar{1}4$) et MnP(001)//GaP(110)		MnP(520)//GaP(111), MnP($\bar{2}10$)//GaP($0\bar{1}0$) et MnP(001)//GaP($10\bar{1}$)
	MnP(010)//GaP($1\bar{1}1$) et MnP(001)//GaP($\bar{1}01$) MnP(010)//GaP($1\bar{1}1$) et MnP(001)//GaP(110) MnP(010)//GaP($1\bar{1}1$) et MnP(001)//GaP(011)		MnP(010)//GaP(011) et MnP(001)//GaP($0\bar{1}1$)
	MnP(010)//GaP($1\bar{1}2$) et MnP(001)//GaP(110) MnP(010)//GaP($1\bar{1}2$) et MnP(101)//GaP($\bar{1}11$)		MnP(010)//GaP(010) et MnP(001)//GaP(001)
	MnP(010)//GaP($1\bar{1}2$) et MnP($\bar{1}01$)//GaP($\bar{1}11$)		

6.2.1.5 Perspective : fraction relative des familles d'orientations

Les fractions relatives des agrégats de MnP dans les différentes familles d'orientations ont été déterminées à partir des intensités intégrées des signaux de diffraction des plans $\text{MnP}\{111\}$ (voir section 5.1.3.2). Nous estimons que notre approche est suffisante pour déterminer les principales tendances, mais ne permet pas une évaluation très précise de la distribution des orientations. Pour y arriver, l'analyse devrait être effectuée sur plusieurs plans et tenir compte formellement des facteurs qui contribuent à l'intensité des pics de diffraction (ex. : facteur de structure, multiplicité des plans, facteur géométrique, facteur de Lorentz, facteur d'absorption, etc.). En cristallographie, ce type de calcul revient à évaluer le plus précisément possible ce qu'on appelle la fonction de distribution des orientations (ODF : *orientation distribution function*). Cette fonction représente la fonction densité de l'orientation de tous les grains (i.e. la fraction volumique des orientations cristallographique). Ce type de calcul a déjà été rapporté dans des systèmes texturés [142]. Par contre, pour des matériaux multiphasés et fortement texturés comme le GaP:MnP, ces calculs deviennent extrêmement complexes. La réalisation de ce type de calcul demanderait plusieurs améliorations importantes au logiciel d'analyse utilisé dans le présent travail.

6.2.2 Germination des agrégats

Nous avons mentionné dans l'introduction (section 1.2) que le principal défi dans le domaine de la croissance des couches hétérogènes est de mieux comprendre les mécanismes de formation des agrégats. L'objectif est de réguler les caractéristiques structurales des agrégats et de la matrice lors de la croissance, afin d'ajuster les propriétés magnétiques de la couche. Notre étude détaillée sur la texture des agrégats de MnP a permis de mettre en lumière certains des mécanismes de formation lors de la croissance épitaxiale de couches hétérogènes.

La formation d'agrégats dans un semi-conducteur III-V contenant du manganèse est expliquée par des considérations thermodynamiques (voir section 2.2) : le système hétérogène, matrice semi-conductrice avec agrégats ferromagnétiques, est énergétiquement plus stable que le système homogène, matrice semi-conductrice avec incorporation substitutionnelle de Mn. Les études théoriques et expérimentales montrent que l'augmentation de la température de croissance favorise l'état hétérogène. La technique de dépôt par MOVPE nécessite des températures de croissance élevées, généralement comprises entre 500 et 700 °C, qui favorisent la

thermodynamique du système et par conséquent la formation d'agrégats. D'ailleurs, toutes les couches obtenues dans la présente thèse, peu importe les conditions de croissance, contiennent des agrégats. Bien que la thermodynamique du système semble être la force motrice à la formation d'agrégats, notre étude sur la texture des agrégats a révélé que d'autres énergies sont en jeu lors du dépôt. L'analyse de la fraction relative des familles d'orientations présentée à section 5.1 révèle deux phénomènes qui régissent l'orientation et la germination des agrégats :

(i) La déformation à l'interface agrégats/matrice (i.e énergie élastique).

Explication expérimentale : l'analyse des couches obtenues à différentes températures sur GaP(001) et GaP(011) montre une forte modification de la fraction relative des agrégats dans les différentes orientations. Cela signifie que certaines orientations sont favorisées par rapport à d'autres. Puisque les coefficients d'expansion thermique du MnP sont considérablement plus larges que ceux de GaP, le désaccord de maille associé aux différentes familles d'orientations varie en fonction de la température. Ainsi, les familles dont la déformation est minimisée à une température donnée seront favorisées.

(ii) La configuration des liens pendants (*dangling bonds*) à l'interface agrégats/matrice (i.e. énergie d'interface).

Explication expérimentale : l'analyse des couches obtenues à différentes épaisseurs et celle des défauts d'empilement des couches obtenues à 600 °C a révélé que la configuration de l'interface favorise ou inhibe la formation d'agrégats. Nous avons montré qu'une plus grande proportion d'agrégats possède l'alignement MnP(001)//GaP($\bar{1}\bar{1}0$) que l'alignement MnP(001)//GaP(110) lors de leur formation sur la surface GaP(001). On observe un phénomène semblable pour les agrégats qui croissent sur les facettes GaP{111} : un plus grand nombre d'agrégats croissent sur les facettes {111}-B que {111}-A.

Nous ne pouvons pas comparer nos résultats avec des travaux faits sur des couches hétérogènes, car aucune étude jusqu'à présent n'est parvenue à fournir une description détaillée de la texture des agrégats. Les seuls travaux qui existent dans la littérature concernant les mécanismes qui régissent la texture sont ceux effectués sur des couches minces de pnictures de manganèse (voir section 2.6). Nous avons retenu de ces travaux que l'orientation

cristallographique d'une couche mince (ex. : MnAs/GaAs) dépend de la configuration des liens pendants à l'interface de dépôt et de la contrainte. Nos résultats et mécanismes sont très semblables à ceux proposés dans les couches minces de pnictures de manganèse. Puisque la nature et la structure des matériaux en jeu sont similaires, il n'est pas surprenant d'arriver à des conclusions identiques.

Jusqu'ici, nous avons discuté du processus de germination des agrégats et des énergies possibles en jeu. Dans le processus de formation des agrégats, il est possible que la phase de germination soit suivie par une phase de coalescence, mais nous n'avons pas abordé ce phénomène dans nos travaux. Cela dit, la poursuite des travaux sur les couches hétérogènes pourrait se pencher sur le phénomène de coalescence. Expérimentalement, la coalescence en volume pourrait être étudiée à partir de la caractérisation de couches recuites, comme nous en avons brièvement discuté à la section 6.2.1 (voir épaisseur des couches). De plus, il faut garder à l'esprit que la coalescence des agrégats peut aussi (fort possiblement) avoir lieu en surface, lorsque les agrégats sont en train de se former et pas encore enfouis.

6.3 Texture et déformation à l'interface agrégats/matrice

Nos résultats suggèrent que la germination et l'orientation des agrégats dépendent, entre autre, de l'accord cristallographique à l'interface agrégat/matrice. Intuitivement, on peut imaginer que les orientations les plus susceptibles de se former sont celles qui possèdent un accord agrégat/matrice qui minimise les déformations. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait réaliser une étude détaillée des interfaces et déformations présentes dans ce genre de matériaux. Nous reviendrons sur la faisabilité d'une telle étude à la fin de cette section.

Les mesures obtenues lors de nos travaux permettent néanmoins de faire une analyse préliminaire des déformations dans les couches de GaP:MnP. Nous avons réalisé cette analyse pour la famille d'orientations *red circle* [MnP(010)//GaP(001) et MnP(001)//GaP(110) – voir section 5.1]. La Figure 6-1 illustre cette orientation et montre la configuration atomique des interfaces agrégats/matrice. Les encadrés du haut et du bas présentent respectivement les configurations atomiques des interfaces parallèles et perpendiculaires au plan de croissance GaP(001). Les cercles rouges correspondent aux atomes de phosphore de la surface de GaP, et les cercles jaunes correspondent aux atomes de manganèse des agrégats de MnP. Les configurations sont présentées à la température de croissance de 650 °C et à la température ambiante,

déterminées en utilisant les coefficients d'expansion thermique (à 300 K) de GaP et de MnP [MnP: $\alpha_a = 2,4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 2,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -2,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et GaP: $\alpha_a = 5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]. Les configurations atomiques illustrées sont des hypothèses quant à l'alignement cristallographique probable. Vous remarquerez que les illustrations ne tiennent pas compte de la configuration des liens Mn-P. Or, une analyse complète devrait en tenir compte, car la nature de la liaison aura pour conséquence d'introduire des distorsions élastiques à l'interface. Cependant, pour l'analyse qui suit nous nous concentrerons sur les alignements cristallographiques seulement.

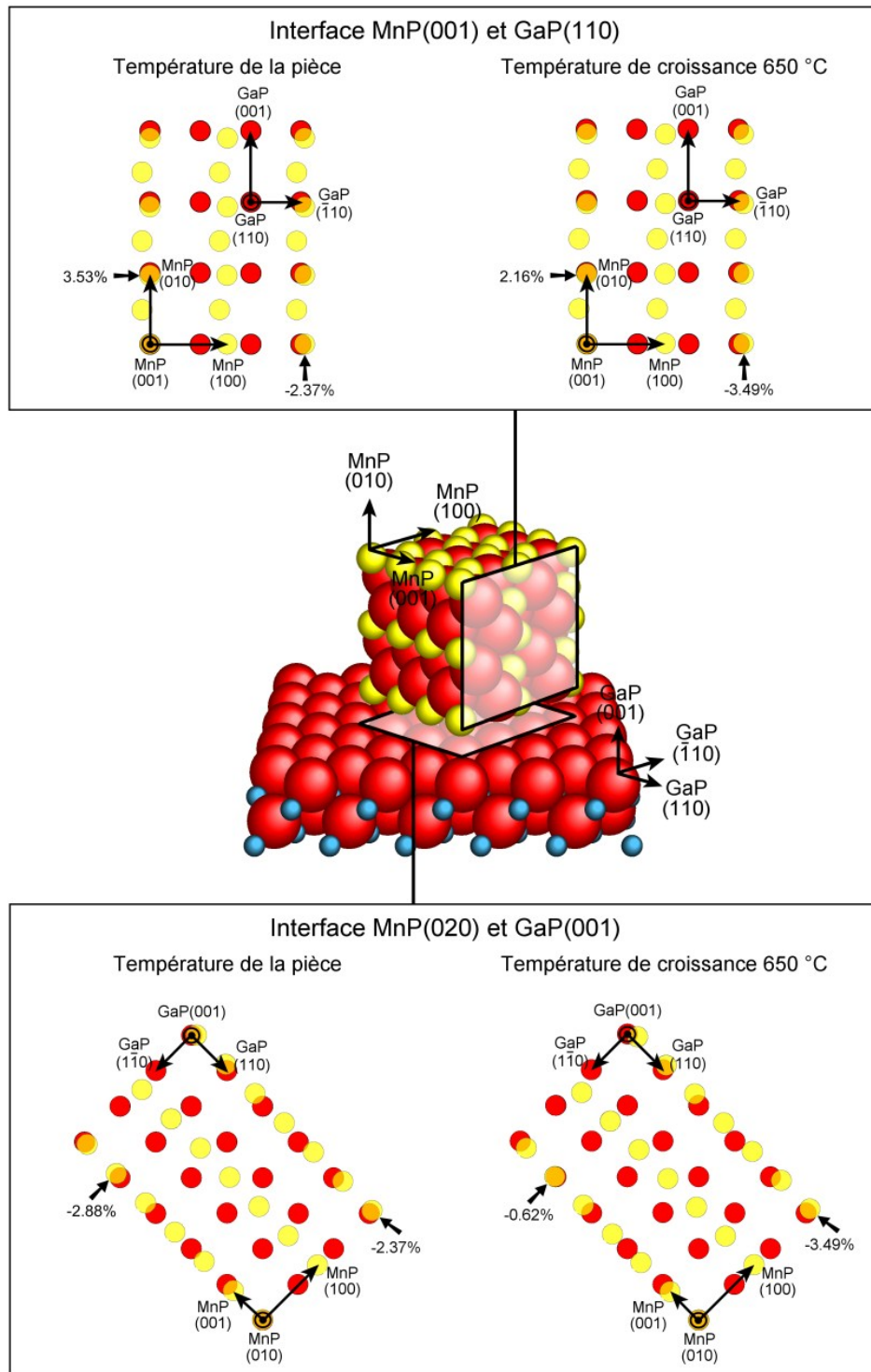


Figure 6-1 L'interface entre MnP et GaP pour l'orientation *red circle*. Les flèches indiquent le désaccord d'épitaxie à la température de croissance et après refroidissement à la température de la pièce. Les cercles rouges correspondent aux atomes de phosphore de la matrice de GaP, et les cercles jaunes aux atomes de manganèse des agrégats de MnP.

Sur les interfaces, nous proposons des alignements semi-cohérents : ils sont indiqués par les flèches noires, et le pourcentage indique la déformation associée au désaccord d'alignement semi-cohérent. Ces données sont également reprises au Tableau 6-6. Nous remarquons d'abord que le désaccord d'alignement semi-cohérent des plans MnP(001) avec les plans GaP{110} (à 650 °C) est de -0,62 % $\left(e = \frac{4d_{GaP(110)} - 5d_{MnP(001)}}{4d_{GaP(110)}} \right)$. La faible valeur de ce désaccord d'alignement peut expliquer l'épitaxie entre les deux matériaux (si cela se traduit par une contrainte faible). Il n'est donc pas étonnant que la majorité des familles d'orientations observées dans nos couches possèdent cet alignement. Nous voyons aussi qu'il existe un alignement possible dans la direction perpendiculaire au plan de croissance, entre les plans MnP{010} et GaP{001}. À la température de croissance, le désaccord d'alignement est de 2,16 %.

À partir des mesures de cartographie de l'espace réciproque, nous avons déterminé les déformations résiduelles des agrégats de la famille *red circle* (le calcul détaillé est présenté à l'annexe 5). Ces valeurs sont indiquées à la dernière colonne du Tableau 6-6. Nous constatons que les déformations résiduelles sont compatibles avec les valeurs de désaccord d'alignement à la température de la pièce (Figure 6-1). En effet, les données expérimentales sont compatibles avec le sens de la déformation (en tension ou en compression). Par contre, les valeurs ne coïncident pas tout à fait. Une raison possible en est que le désaccord d'alignement ne tient pas compte de la distorsion des liens à l'interface.

Les mesures de cartographie utilisées dans la présente thèse ne permettent pas d'obtenir une meilleure précision sur les déformations résiduelles mesurées. Dans le présent travail, le montage expérimental a été optimisé pour maximiser l'intensité des signaux de diffraction, afin d'améliorer le seuil de détection des orientations des agrégats. Bien que la résolution des détecteurs (voir section 3.3.2.2) soit en principe suffisamment grande pour obtenir des mesures de déformation précise, le montage n'a pas été optimisé pour réduire l'élargissement des pics de diffraction, ce qui rend les mesures de déformations imprécises. Maintenant que nous avons des cartographies générales de la diffraction des couches, il serait possible de refaire certaines mesures ciblées avec une plus grande résolution angulaire. Cela permettrait de déterminer avec précision les déformations des agrégats pour les différentes familles d'orientations. Le montage expérimental pourrait être amélioré en diminuant la dimension, la divergence et la largeur spectrale du faisceau de rayons X.

La poursuite de la présente thèse devrait donc aborder sérieusement cet aspect de la contrainte des agrégats. L'objectif d'une telle étude serait de quantifier la contrainte des différentes familles d'orientations et de déterminer l'effet de cette contrainte sur la présence des différentes familles. Il s'agit d'une voie intéressante pour éventuellement réguler l'orientation des agrégats. De plus, l'étude de la contrainte a des répercussions sur les propriétés magnétiques, car le ferromagnétisme des pnictures de manganèse semble dépendre de la déformation appliquée sur le composé. Par exemple, Moreno *et al.* ont montré que la distorsion de l'agrégat induit, avec l'effet de taille, un ferromagnétisme plus robuste, augmentant ainsi la température de Curie du MnAs de 318 à 330 K [143].

Tableau 6-6 : Désaccord d'alignement hypothétique et déformations résiduelles mesurées pour l'orientation *red circle* pour un échantillon GMP(T650) [croissance à 650 °C pendant 45 minutes sur GaP(001)].

Axe cristallographique du MnP	Désaccord de l'alignement		Déformations résiduelles*
	Température de la pièce	Température de croissance (650 °C)	
<i>a</i> – MnP(100)	-2,37%	-3,49%	-1,4 ± 1,0 %
<i>b</i> – MnP(010)	3,53%	2,16%	1,3 ± 1,0 %
<i>c</i> – MnP(001)	-2,88%	-0,62%	-0,8 ± 0,5 %

* Calculées à partir des mesures de cartographie de l'espace réciproque de l'échantillon GMP(T650) présenté au chapitre 5 [650 °C, 1000 nm, GaP(001)]. Le calcul détaillé est présenté à l'annexe 5.

6.3.1 Déformation : effet sur la matrice de GaP

Au Chapitre 4, nous avons vu que la matrice de GaP est sous tension (Figure 4-4 et Figure 4-8). Cela signifie que la maille de l'épicoche de GaP:MnP en état relaxé serait plus petite que celle du substrat. Ainsi, la présence des agrégats de MnP a pour conséquence de réduire la maille de l'épicoche de GaP:MnP. Nos mesures de HR-XRD sont compatibles avec les quelques

données recueillies sur la déformation des agrégats. En effet, les mesures de déformation présentées à la section 6.3 suggèrent que l'alignement des agrégats *red circle* impose une déformation dans la direction perpendiculaire au plan de croissance, qui provoquerait une réduction de la maille de GaP autour des agrégats. À la Figure 6-1, on voit clairement que l'axe b du MnP est légèrement plus petit que l'espacement interplan GaP(001). L'accord à cette interface impose une réduction de la maille du GaP au voisinage des agrégats. La présence d'agrégats orientés *red circle* contraint donc la maille de l'épiscouche en tension sur le substrat. Bien que cette dernière observation soit cohérente avec nos mesures HR-XRD, la déformation de la matrice est le résultat de la présence de tous les agrégats. Une analyse détaillée de la déformation de la matrice nécessiterait de quantifier l'effet des différentes familles d'orientations sur la matrice et de tenir compte de la fraction relative des familles d'orientations. Cette étude nécessite des mesures précises quant à la déformation résiduelle des agrégats et dépasse le cadre du présent travail.

6.4 Perspective : modifier la texture à partir du paramètre de maille de la matrice

Puisque la texture des agrégats dépend fortement de l'alignement semi-cohérent avec la matrice, il serait possible en principe de favoriser la germination de certaines familles d'orientations en modifiant le paramètre de maille de la matrice. Or, comme la matrice est un semi-conducteur III-V, nous pouvons modifier son paramètre de maille en incorporant des éléments III ou V pour former des alliages ternaires³¹. Par contre, en incorporant un nouvel élément III ou V lors de la croissance on augmente la possibilité de former un nouvel alliage à base de Mn sous forme d'agrégats. Le Tableau 6-7 présente les options possibles qui permettent de modifier le paramètre de maille du GaP en incorporant un nouvel élément III ou V. La dernière colonne du tableau montre les composés à base de Mn susceptibles de se former lors de la croissance. Maintenant, la question à se poser est la suivante : quels éléments doit-on choisir si l'on veut minimiser la formation de plusieurs alliages à base de Mn lors de la croissance? Par

³¹ Notons que si la matrice est cohérente avec le substrat l'introduction d'un élément III ou V ne va modifier que le paramètre de maille perpendiculaire. Pour modifier le paramètre de maille parallèle, il faudrait procéder au dépôt d'une couche tampon relaxée (*relaxed buffer*).

exemple, si l'on souhaite augmenter le paramètre de maille du GaP mais conserver la formation d'agrégats de MnP seulement, est-il préférable d'incorporer de l'indium ou de l'arsenic?

La littérature fournit quelques pistes. Au chapitre 2, nous avons vu que la croissance de couches hétérogènes a été rapportée pour des systèmes à base d'InP, de GaAs, de GaP et de GaSb. Or, dans la majorité des cas, les agrégats sont des alliages Mn-élément V, par exemple MnAs, MnP, MnSb. La formation d'alliages binaires de type Mn-élément III (ex. : MnGa ou Mn₃In) est plus rare. D'ailleurs, un seul article rapporte l'observation de composés à base d'indium (Mn₃In), et les alliages Ga-Mn sont observés seulement lorsque les températures de recuit sont supérieures à 900 °C. Il semble donc que la formation d'alliages de type Mn-élément V soit plus favorable que celle d'alliages Mn-élément III.

Pour appuyer cette affirmation nous avons répertorié l'enthalpie de formation des alliages binaires à base de manganèse et d'éléments III et V. Nous avons restreint notre recherche aux alliages en phase solide se formant sous 1000 °C. Le Tableau 6-8 présente les données structurales de base et l'enthalpie de formation (lorsque disponible). On remarque que l'enthalpie de formation des alliages Mn-élément V est plus faible que celles des alliages Mn-élément III. Les alliages Mn-élément V sont donc plus stables et plus susceptibles de se former lors de la croissance. *Conclusion : si l'on désire modifier le paramètre de maille de la matrice de GaP sans introduire de nouveaux alliages de Mn, on devrait a priori privilégier une incorporation d'éléments III.*

Tableau 6-7 Options possibles pour modifier le paramètre de maille du GaP.

Modification du paramètre de maille	Alliage III-V à faire croître	Alliages à base de Mn susceptibles de se former
Augmenter le paramètre de GaP avec incorporation d'indium (éléments III)	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Mn}$	In-Mn, Ga-Mn, Mn-P
Augmenter le paramètre de GaP avec incorporation d'arsenic ou d'antimoine (éléments V)	$\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x:\text{Mn}$	Ga-Mn, Mn-P, Mn-As et $\text{MnAs}_y\text{P}_{1-y}$
	$\text{GaP}_{1-x}\text{Sb}_x:\text{Mn}$	Ga-Mn, Mn-P, Mn-Sb et $\text{MnSb}_y\text{P}_{1-y}$
Diminuer le paramètre de GaP avec incorporation d'aluminium (éléments III)	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}:\text{Mn}$	Al-Mn, Ga-Mn, Mn-P
Diminuer le paramètre de GaP avec incorporation d'azote (éléments V)	$\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x:\text{Mn}$	Ga-Mn, Mn-P, Mn-N

Tableau 6-8 : Données structurales et thermodynamiques d'alliages binaires à base de manganèse et d'éléments III et V.

Éléments III et V	Alliage*	Structure	Paramètre de maille à la température de la pièce (Å)			Enthalpie de formation ΔH_f^o (kJ/mol)
			a	b	c	
Aluminium ^a	Al ₆ Mn	Orthorhombique	7,5518 ^b	6,4978 ^b	8,8703 ^b	-16 (à 980 K) ^{c-d}
	Al ₄ Mn	Hexagonale	19,98 ^e	---	24,673 ^e	-20 (à 980 K) ^{c-d}
	Al ₁₁ Mn ₄	Triclinique	5,095 ^f	8,879 ^f	5,051 ^f	-22 (à 980 K) ^{c-d}
	Al ₈ Mn ₅	Rhomboédrique	7,756 ^g	---	---	-25 (à 980 K) ^{c-d}
Gallium	Ga ₆ Mn	Orthorhombique	8,949 ^g	8,819 ^g	9,944 ^g	Non-disponible
	Ga ₃ Mn ₂ 22≤at% Mn≤24	Cubique	5,591 ^h	---	---	-13,89 (à 298 K) ⁱ Donnée numérique
	Ga ₅ Mn ₂ 29≤at% Mn≤31	Tétraгонаle	8,803 ^g	---	2,694 ^g	-23,21 (à 298 K) ⁱ Donnée numérique
	Ga ₁₂ Mn ₁₄ 40≤at% Mn≤55	Hexagonale	12,587 ^h	---	8,035 ^h	-33,97 (à 298 K) ⁱ Donnée numérique
	Ga ₈ Mn ₁₂ 55≤at% Mn≤64	Tétraгонаle	3,88 ^g	---	3,69 ^g	-33,86 (à 298 K) ⁱ Donnée numérique
	GaMn ₃ 70≤at% Mn≤74	Hexagonale	2,707 ^j	---	4,333 ^j	-29,05 (à 298 K) ⁱ Donnée numérique
Indium	InMn ₃	Cubique	9,42 ^k	---	---	1,3±1,9 (à 1273 K) ^l
Azote	MnN _{0,89} (Mn ₆ N ₅)	Cubique	4,23 ^y	---	---	Non-disponible
	Mn ₄ N	Cubique	3,87 ^z	---	---	- 126,6 (à 298 K) ^{ab}
	Mn ₃ N ₂	Tétraгонаle	2,96 ^{aa}	---	12,1 ^{aa}	Non-disponible
	MnN _{0,43} (Mn ₅ N ₂)	Hexagonal	2,82 ^{aa}	---	4,53 ^{aa}	- 201,5 (à 298 K) ^{ab}
Phosphore	MnP	Orthorhombique	3,172 ^m	5,918 ^m	5,258 ^m	-112,9 (à 298 K) ^o -115,6 (à 900 K) ^o -97,1 (à 1220 K) ⁿ
	Mn ₂ P	Hexagonale	6,079 ^p	---	3,457 ^p	-81,2 (à 1220 K) ⁿ
	Mn ₃ P	Tétraгонаle	9,181 ^q	---	4,568 ^q	-64,2 (à 1220 K) ⁿ
	MnP ₄	Triclinique	5,861 ^r	5,104 ^r	5,836 ^r	Non-disponible
Arsenic	MnAs	Hexagonale	3,720 ^s	---	5,720 ^s	-56,9 (à 298 K) ^o -44,5 (à 900 K) ^o
	Mn ₃ As ₂	Cubique (distordue)	6,85 ^t	---	7,12 ^t	Non-disponible
	Mn ₃ As	Orthorhombique (pseudotétragonal)	3,78 ^u	3,78 ^u	16,26 ^u	Non-disponible
	Mn ₂ As	Tétraгонаle	3,790 ^v	---	6,278 ^v	Non-disponible
	Mn ₄ As ₃	Tétraгонаle	6,10 ^t	---	7,29 ^t	Non-disponible

Antimoine	Mn ₂ Sb	Tétragonale	4,067 ^w	6,545 ^w	-32,6 (à 298K) ^o -41,7 (à 900K) ^o -67,9 (à 1000K) ^o
	MnSb	Hexagonale	4,128 ^x	5,788 ^x	-37,7 (à 298K) ^o -43,3 (à 900K) ^o -66,5 (à 1000K) ^o

* Sont présentés seulement les alliages en phase solide et se formant sous 1000 °C.

^a Les solutions super saturées en Al peuvent se décomposer en formant des composés inter métalliques. Ces composés possèdent différentes structures :

(a) Structure cubique simple avec $a = 1.328$ nm (E. Nes, S.E. Nes, R. Hoier, Z. Metallkde. **63**, 248 (1972))

(b) Structure cubique corps centré (de type Al₁₂W) avec:

$a = 7.54$ Å (D.B. Goel, U.P. Roorkee, P. Furrer, H. Warlimont, Aluminium **50**, 511 (1974))

$a = 7.507$ Å (J. Adam, and J.B. Rich, Acta Crystallogr. **7**, 813 (1954))

^b A. Kontio and P. Coppens, Acta Crystallogr. B **37**, 433 (1981)

^c V.V. Samokhval and A.A. Vecher, Izv. Akad. Nauk SSSR; Metally No. **2**, 75 (1971)

^d P.D. Desai, J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, No. 1, 109 (1987)

^e C.B. Shoemaker, D.A. Keszler, D.P. Shoemaker, Acta Crystallogr. B **45**, 13 (1989)

^f A. Kontio, E.D. Stevens, P. Coppens, Acta Crystallogr. B **36**, 435 (1980)

^g H.G. Meibner and K. Schubert, Z. Metallkde. **56**, 523 (1965)

^h K. Schubert, T.R. Anantharaman, H.O.K. Ata, H.G. Meissner, M. Ptzschke, W. Rossteutscher, E. Stolz, Naturwissenschaften **47**, 512 (1960)

ⁱ W.E. Liu and S.E. Mohney, J. Elec. Mat. **32**, No. 10, 1090 (2003)

^j K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. **38**, 1 (1983)

^k J.K. Brandon, H.S. Kim, W.B. Pearson, Acta Crystallogr. B **35**, 1937 (1979)

^l S.V. Meschel and O.J. Kleppa, Journal of Alloys and Compounds **333**, 91 (2002)

^m A. Kjekshus and W.B. Pearson, Proc. Solid State Chem. **1**, 112 (1964)

ⁿ A.I. Zaitsev, M.A. Zemchenko, A.D. Litvina, B.M. Mogutnov, Z. Metallkd. **84**, 178 (1993)

^o I. Barin I, Thermochemical Data of Pure Substances, Weinheim-VCH (1989)

^p R. Fruchert, A. Roger, J.P. Senateur, J. Appl. Phys. **40**, 1250 (1969)

^q S. Rundquist, Acta Chem. Scand. **16**, 1 (1962)

^r W. Jeitschko, R. Rühl, U. Krieger, C. Heiden, Mater. Res. Bull. **15**, 1755 (1980)

^s T. Suzuki et H. Ido, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3149 (1982)

^t J.B. Brauer, Rome Air Development Center, Griffiss AFB, N.Y., RADC, Techn. Rept. **60-165**, 54 (1960)

^u H. Nowotny, B. Glatzl, Monatsh. Chem. **82**, 720 (1951)

^v W. Jeitschko, V. Johnson, Acta Crystallogr. B **28**, 1971 (1973)

^w F.J. Darnell, W.H. Cloud, H.S. Jarvett, Phys. Rev. **130**, 647 (1963)

^x B.T.M. Willis and H.P. Rooksby, Proc. Phys. Soc. **67**, 290 (1954)33

^y N. Otsuka, Y. Hanawa, S. Nagakura, Phys. Status Solidi A **43**, K127 (1977)

^z P. L'Héritier, D. Fruchart, R. Madar, R. Fruchart, Mater. Res. Bull. **14**, 1089 (1979)

^{aa} G. Kreiner, H. Jacobs, J. Alloys Compd. **183**, 345 (1992)

^{ab} A.D. Mah, Am. Chem. Soc. **80** (12), 2954 (1958)

6.5 Quelques mots sur le magnétisme

Bien que la présente thèse soit axée sur l'étude des propriétés structurales des agrégats, nous pouvons difficilement ne pas discuter des propriétés magnétiques. Il va sans dire que l'intérêt d'étudier les propriétés structurales est principalement motivé par leurs effets sur les propriétés magnétiques. L'étude détaillée des propriétés magnétiques des couches de GaP:MnP discuté dans cette thèse a été réalisée par Christian Lacroix, Ph.D, lors de ses travaux de doctorat [41]. La thèse de M. Lacroix représente le complément parfait pour le lecteur désireux d'en connaître davantage sur le magnétisme présent dans ces couches hétérogènes.

Au chapitre 4 nous avons présenté des mesures d'aimantation des couches obtenues à différent flux de Mn. Les mesures d'aimantation en fonction de la température indiquent que le signal magnétique provient essentiellement des agrégats de MnP, et que l'aimantation des couches augmente quasi linéairement avec la fraction volumique d'agrégats de MnP. Nous avons déterminé que la température de Curie de ces couches est de 294 K, une valeur légèrement supérieure à la température de Curie du MnP massif (291 K). Des mesures effectuées sur les échantillons présentés à la section 5.1 (entre autre GMPT(650)) ont révélé que la température de Curie du MnP peut atteindre 305 K, soit près de 20 K de plus que le MnP massif. Pour l'instant, l'explication proposée dans les travaux de M. Lacroix est qu'une contribution magnétoélastique (déformation de la maille cristalline de MnP) pourrait expliquer l'ordre ferromagnétique plus fort dans les agrégats de MnP enfouis dans GaP comparativement au MnP massif (voir p. 124-130 de la Réf. [41]).

Des mesures de magnétométrie en dépendance angulaire combinées avec des mesures de résonance ferromagnétique ont permis de déterminer l'orientation des axes d'anisotropie magnétique des agrégats de MnP. Nous avons démontré une très bonne concordance entre ces résultats et ceux obtenus par les mesures de cartographie de l'espace réciproque (voir section 5.1.4 et Figure 5-13). Cela signifie qu'il est possible de modifier les propriétés magnétiques des couches en modifiant l'orientation des agrégats. Les mesures de cartographie ont également permis de confirmer les mesures magnétiques. Les mesures magnétiques sont interprétées à partir d'un modèle théorique, tandis que les mesures de diffraction fournissent un résultat direct et sans ambiguïté sur les orientations cristallographiques.

Chapitre 7 CONCLUSION

Les travaux réalisés dans la présente thèse portent sur la croissance épitaxiale et la caractérisation structurale de couches hétérogènes semi-conductrices/ferromagnétiques de GaP:MnP. L'objectif général de notre étude était de déterminer l'influence des paramètres de croissance sur les propriétés microstructurales des couches hétérogènes et d'approfondir notre compréhension des mécanismes de croissance (formation des agrégats et croissance de la matrice), l'intérêt étant d'utiliser cette connaissance pour réguler les caractéristiques structurales des agrégats et de la matrice, et ultimement d'ajuster les fonctionnalités magnétiques des couches hétérogènes.

Pour répondre à cet objectif, nous avons concentré nos efforts sur le système GaP:MnP obtenu par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE). Nous avons séparé nos travaux en trois grands axes : (1) l'étude exploratoire de la croissance de couches de GaP:MnP; (2) la caractérisation de la microstructure des agrégats et de la matrice en fonction des paramètres de croissance; et (3) l'étude détaillée de la texture des agrégats ferromagnétique en fonction des paramètres de croissance. Nous présentons à la prochaine section les contributions principales de notre étude et terminons par quelques recommandations concernant la poursuite de ces travaux.

7.1 Contributions principales

Croissance et microstructure de couches hétérogènes de GaP:MnP

La présente étude a permis d'établir les grandes tendances qui régissent la croissance de couches hétérogènes de GaP:MnP. Nous avons déterminé la plage de paramètres de croissance qui permet d'obtenir des couches épitaxiales de GaP:MnP de bonne qualité structurale. L'obtention de couches épitaxiales est possible sur une plage de température centrée autour de 650 °C. Les couches obtenues à cette température sont composées majoritairement d'agrégats ferromagnétiques de MnP. La taille des agrégats varie entre 15 et 50 nm et ceux-ci sont distribués uniformément dans une matrice de GaP, qui est cristalline et cohérente avec le substrat. Lorsque la température de croissance est fixée à 700 °C on détecte des cavités d'environ 100 nm de diamètre dans la matrice ainsi qu'une forte rugosité de surface. Pour une température de croissance de 600 °C on observe une grande quantité de défauts plans sur les facettes GaP{111}. Les mesures de cartographie de l'espace réciproque suggèrent qu'il s'agit de défauts

d'empilement. Pour expliquer la présence de ces défauts, nous avons proposé le mécanisme suivant : (1) la formation d'agrégats sur la surface de croissance modifie la morphologie de la matrice de GaP autour des agrégats; (2) ce changement de morphologie augmente la rugosité en surface et se traduit par la formation de facettes $\text{GaP}\{111\}$. Les images TEM confirment que ce mécanisme est présent à 600 et à 650 °C, par contre la présence de défaut n'est visible que pour les couches obtenues à 600 °C. Nous proposons qu'à basse température, la probabilité pour les atomes de Ga et P de trouver un site épitaxial est réduite.

Nos travaux ont permis de déterminer l'influence des paramètres de croissance sur certaines propriétés structurales des agrégats. Nous avons montré que la densité et la taille des agrégats de MnP peuvent être ajustées en fonction du flux du précurseur de Mn et de la température: (1) la densité d'agrégats augmente avec le flux du précurseur de Mn; (2) la taille moyenne et la distribution de taille augmentent avec la température de croissance.

Nous avons également montré que plusieurs phases peuvent coexister dans les couches hétérogènes. Les mesures de cartographie de l'espace réciproque ont révélé la présence d'agrégats de MnP, de Mn_2P et d'une troisième phase non identifiée jusqu'à présent. Bien que les agrégats de MnP soient majoritaires dans les échantillons, les agrégats de Mn_2P peuvent représenter environ 15 % du volume des agrégats dans certaines conditions de croissance. Nous avons montré que la formation des agrégats de Mn_2P et de la troisième phase peut être empêchée en réduisant la température de croissance ou en effectuant le dépôt sur un substrat de $\text{GaP}(011)$.

Texture des agrégats ferromagnétiques

Nous avons obtenu une caractérisation très détaillée de la texture des agrégats en fonction de la température de croissance (600, 650 et 700 °C), de l'épaisseur des couches (30, 100, 300 et 1000 nm) et de l'orientation des substrats de GaP [(001), (110) et (111)]. Nos mesures montrent que les couches de GaP:MnP sont fortement texturées et que les agrégats de MnP adoptent plusieurs orientations.. Cependant, la plupart des familles d'orientation partagent le même accord semi-cohérent caractérisé par l'alignement des plans $\text{MnP}\{001\}$ avec $\text{GaP}\{110\}$. En ce qui concerne l'influence des paramètres de croissance, nous avons observé que les familles d'orientation sont généralement les mêmes d'un échantillon à l'autre. Par contre, la quantité relative d'agrégats dans les différentes familles d'orientation varie fortement en fonction de l'épaisseur des couches, de la température de croissance et de l'orientation du substrat. C'est à

partir de ces mesures que nous avons suggéré des mécanismes possibles qui affectent la germination des agrégats (voir ci-bas).

Nos mesures ont révélé la présence d'axiotaxie dans le système GaP:MnP. L'axiotaxie est un type texture caractérisé par l'alignement cristallographique entre deux plans de matériaux différents. La présence d'axiotaxie dans le système GaP:MnP suggère que ce type de texture pourrait également être présent dans des matériaux similaires (ex : GaAs:MnAs). Sachant que l'orientation des agrégats ferromagnétiques modifie les propriétés magnétiques il est important de pouvoir caractériser adéquatement ce type de texture. La poursuite des travaux sur les couches hétérogènes devrait donc s'assurer de ne pas négliger cet aspect.

Finalement, notre étude a permis de confirmer le lien étroit entre la texture des agrégats et les propriétés magnétiques des couches. La comparaison de nos travaux avec ceux de M. Lacroix (Réf. [41]) a permis de montrer qu'il y a une très bonne concordance entre les résultats structuraux et magnétiques. Ceci signifie qu'il est possible d'ajuster les propriétés magnétiques des couches en modifiant l'orientation des agrégats.

Mécanismes de germination des agrégats

La caractérisation détaillée de la texture des agrégats a permis de mettre en lumière deux mécanismes qui régulent la germination des agrégats : la déformation à l'interface agrégats/matrice (i.e énergie élastique) et la configuration des liens pendants (*dangling bonds*) à l'interface agrégats/matrice (i.e. énergie d'interface).

La cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque

Le présent travail a également permis de démontrer la force de la technique de caractérisation qu'est la cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque. Aucune étude jusqu'à maintenant n'avait été en mesure de fournir un portrait aussi précis de la texture des agrégats ferromagnétique dans une couche hétérogène. De plus, la technique permet de déterminer sans ambiguïté la composition des phases présentes dans la couche hétérogène. La technique est particulièrement adaptée aux couches hétérogènes qui sont des systèmes complexes où plusieurs phases fortement texturées coexistent. D'ailleurs, nos travaux ont mis en lumière plusieurs éléments qui ont échappé aux travaux précédents, tels que la coexistence de plusieurs phases, la texture complexe et la présence d'axiotaxie. De par nos travaux, nous savons maintenant que les couches hétérogènes sont des systèmes beaucoup plus complexes que l'on

imaginait et que pour les caractériser adéquatement il faut disposer des outils appropriés. Il est donc important de bien connaître les limites des techniques de caractérisation conventionnelle (ex. : TEM et diffraction rayon X Bragg-Brentano) et de rester vigilant par rapport aux travaux publiés dans ce domaine.

7.2 Perspectives et recommandations

Nos travaux montrent que l'énergie élastique joue un rôle important sur la germination et la texture des agrégats. Il serait donc important de continuer l'étude sur les déformations résiduelles des agrégats (voir section 6.3). Les mesures de cartographie de l'espace réciproque obtenues dans le présent travail ont été optimisées pour fournir un aperçu global de l'espace réciproque (grande couverture en θ , en ψ et ϕ). Par contre, en procédant de cette manière nous avons dû faire un compromis sur la résolution angulaire: nos mesures ne sont pas assez précises pour caractériser adéquatement la déformation des agrégats. Il serait possible d'adapter le montage d'acquisition de cartographies de l'espace réciproque afin d'obtenir des mesures à plus haute résolution pour des régions ciblées de l'espace réciproque. Cela permettrait de déterminer les déformations de chaque famille d'orientation et de calculer précisément les contraintes sur les agrégats. L'étape suivante serait de comparer ces contraintes avec la fraction relative d'agrégats dans les différentes familles d'orientation afin d'établir si les familles les plus présentes correspondent bien aux agrégats dont la contrainte est faible.

Il serait également pertinent de poursuivre ces travaux en étudiant un autre système hétérogène. Un candidat intéressant serait le système InP:MnP. Puisque le paramètre de maille de l'InP ($a = 5,8687 \text{ \AA}$) est plus grand que celui du GaP ($a = 5,4505 \text{ \AA}$) on devrait observer des changements dans la texture des agrégats de MnP, car les alignements favorables ne devraient pas être les mêmes. Cela permettrait d'approfondir nos connaissances sur l'influence de la contrainte lors de la germination et sur la texture des agrégats. L'étude du système InP :MnP pourrait être une première étape d'un projet qui porterait sur l'étude de la modification du paramètre de maille de la matrice par l'incorporation d'un élément III (tel que discuté à la section 6.4). On peut imaginer que ce projet débiterait par l'étude de la croissance et de la caractérisation de la texture du système InP :MnP, pour ensuite explorer la croissance du système $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P:MnP}$.

Les couches de GaP:MnP ne sont pas particulièrement intéressantes d'un point de vue technologique. La raison principale étant que la température de Curie du MnP est trop proche de

la température de la pièce pour espérer développer une application commerciale. Cependant, d'autres pnictures de manganèse possèdent des propriétés ferromagnétiques beaucoup plus fortes que celle du MnP. Par exemple, le MnSb possède une température de Curie de 587 K (315 °C) et des effets magnéto-optiques plus larges que ceux du MnP. Dans un premier temps, il serait intéressant d'explorer la croissance du système GaSb:MnSb. Nous proposons également d'explorer l'incorporation d'antimoine et de manganèse dans l'InP, qui est un semi-conducteur III-V technologiquement beaucoup plus prometteur que le GaSb pour des applications électro-optiques. L'objectif serait d'obtenir des couches d'InP:MnSb. À première vue l'obtention d'un tel système pose problème, car l'enthalpie de formation du MnP est plus faible que celle du MnSb (Tableau 6-8) ce qui favorise la formation de MnP. Par contre, l'ajustement du paramètre de maille du ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x\text{:Mn}$ pourrait permettre de favoriser la croissance d'agrégats de MnSb par rapport à MnP. En effet, si l'on suppose un alignement similaire à ce que nous avons observé dans GaP:MnP [alignement de MnSb(001) parallèle à InP{110}], alors on constate que les distances interplans de MnSb(002) et InP{220} permettent un désaccord d'alignement très faible de 0.53% ($\text{MnSb}(002) = 4,128 \text{ \AA}$ versus $\text{InP}(220) = 4,150 \text{ \AA}$ et). Ce faible désaccord d'alignement est peut-être suffisant pour inhiber la formation de MnP et favoriser celle de MnSb.

Finalement, la littérature sur les couches hétérogènes montre que le recuit affecte plusieurs propriétés structurales des agrégats. Cependant, aucune étude n'a traité de l'influence du recuit sur la texture des agrégats. Cette étude est importante, car au moment de l'épitaxie les agrégats formés au début du dépôt subissent un recuit par rapport à ceux formés à la fin. Or, si la texture des agrégats est affectée par le recuit durant le dépôt, cela pourrait modifier certaines des conclusions proposées dans la présente thèse. Par exemple, nous n'avons pas considéré l'effet de la coalescence sur les agrégats, c'est une étape dans la formation des agrégats qui pourrait affecter la texture et d'autres propriétés structurales des agrégats. Une étude sur l'influence du recuit permettrait d'approfondir nos connaissances sur les phénomènes de diffusion, de germination et de coalescence présente dans les couches hétérogènes.

RÉFÉRENCES

- [1] K. Adachi et S. Ogawa, *Landolt-Börnstein, Group III Crystal and Solid State Physics, Volume 27 Magnetic properties of non-metallic inorganic compounds based on transition elements, Subvolume a, Pnictides and Chalcogenides I*. Springer-Verlag, 1988, p. 150.
- [2] H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. Van Roy, et K. Onodera, "Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 1, p. 97, 2000.
- [3] H. Shimizu, M. Miyamura, et M. Tanaka, "Magneto-optical properties of a GaAs:MnAs hybrid structure sandwiched by GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors: Enhanced magneto-optical effect and theoretical analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 11, p. 1523, 2001.
- [4] K. Ueda, H. Shimizu, et M. Tanaka, "Magneto-optical Kerr Effect of Semiconductor-Based Multilayer Structures Containing a GaAs:MnAs Granular Thin Film," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. Part 2, No. 8A, p. L914-L917, Aug. 2003.
- [5] G. Monette, C. Lacroix, S. Lambert-Milot, V. Boucher, D. Ménard, et S. Francoeur, "Giant magneto-optical Faraday effect in GaP epilayers containing MnP magnetic nanoclusters," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 9, p. 09A949, 2010.
- [6] H. Shimizu et M. Tanaka, "Design of semiconductor-waveguide-type optical isolators using the nonreciprocal loss/gain in the magneto-optical waveguides having MnAs nanoclusters," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 27, p. 5246, 2002.
- [7] M. Tanaka, "Enhancement of magneto-optical effect in a GaAs:MnAs hybrid nanostructure sandwiched by GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors: epitaxial semiconductor-based magneto-phonic crystal," *Journal of Crystal Growth*, vol. 227-228, no. 1-4, pp. 839-846, 2001.
- [8] P. Ravindran, A. Delin, P. James, B. Johansson, R. Ahuja, et O. Eriksson, "Magnetic, optical, and magneto-optical properties of MnX (X=As, Sb, or Bi) from full-potential calculations," *Physical Review B*, vol. 59, no. 24, pp. 15680-15693, Jun. 1999.
- [9] P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, et A. Y. Perlov, "First-principles study of the giant magneto-optical Kerr effect in MnBi and related compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 2, p. 1099, 1996.
- [10] G. Han, "Magnetic et magneto-optical properties of MnSb films on various substrates," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 233-237, 1999.

- [11] M. Mizuguchi, H. Akinaga, K. Ono, et M. Oshima, "Crystallographic and magneto-optical studies of nanoscaled MnSb dots grown on GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 13, p. 1743, 2000.
- [12] G. Q. Di et S. Uchiyama, "Optical and magneto-optical properties of MnBi film," *Physical Review B*, vol. 53, no. 6, pp. 3327-3335, Feb. 1996.
- [13] M. Yokoyama, T. Ogawa, A. M. Nazmul, et M. Tanaka, "Large magnetoresistance (>600%) of a GaAs:MnAs granular thin film at room temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, p. 08D502, 2006.
- [14] S. Ye et al., "Anisotropy of the magnetotransport in (Ga,Mn)As/MnAs paramagnetic-ferromagnetic hybrid structures," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 19, p. 3927, 2003.
- [15] S. U. Yuldashev et al., "Enhanced positive magnetoresistance effect in GaAs with nanoscale magnetic clusters," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 6, p. 3004, 2001.
- [16] C. Michel et al., "Tailoring the magnetoresistance of MnAs/GaAs:Mn granular hybrid nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 22, p. 223119, 2008.
- [17] M. T. Elm et al., "Comparison of the magnetic properties of GaInAs/MnAs and GaAs/MnAs hybrids with random and ordered arrangements of MnAs nanoclusters," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 1, p. 013701, 2010.
- [18] M. Elm, P. Klar, S. Ito, et S. Hara, "Influence of ordered arrangements of cluster chains on the hopping transport in GaAs:Mn/MnAs hybrids at low temperatures," *Physical Review B*, vol. 83, no. 23, pp. 1-6, Jun. 2011.
- [19] H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono, et M. Oshima, "Room-temperature thousandfold magnetoresistance change in MnSb granular films: Magnetoresistive switch effect," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 3, p. 357, 2000.
- [20] P. N. Hai, S. Ohya, et M. Tanaka, "Long spin-relaxation time in a single metal nanoparticle," *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 8, pp. 593-6, Aug. 2010.
- [21] P. Hai, Y. Sakata, M. Yokoyama, S. Ohya, et M. Tanaka, "Spin-valve effect by ballistic transport in ferromagnetic metal (MnAs)/semiconductor (GaAs) hybrid heterostructures," *Physical Review B*, vol. 77, no. 21, pp. 1-6, 2008.
- [22] R. A. Booth et S. A. Majetich, "Crystallographic orientation and the magnetocaloric effect in MnP," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, p. 07A926, 2009.
- [23] S. Gama et al., "Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 23, pp. 3-6, 2004.

- [24] M. Reis et al., "Influence of the strong magnetocrystalline anisotropy on the magnetocaloric properties of MnP single crystal," *Physical Review B*, vol. 77, no. 10, pp. 1-8, 2008.
- [25] I. Žutić et S. Das Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, no. 2, pp. 323-410, 2004.
- [26] P. Mahadevan et A. Zunger, "Ferromagnetism in Mn-doped GaAs due to substitutional-interstitial complexes," *Physical Review B*, vol. 68, no. 7, pp. 1-8, Aug. 2003.
- [27] H. Raebiger, a Ayuela, J. Vonboehm, et R. Nieminen, "Clustering of Mn in (Ga,Mn)As," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290-291, pp. 1398-1401, Apr. 2005.
- [28] H. Raebiger, M. Ganchenkova, et J. von Boehm, "Diffusion and clustering of substitutional Mn in (Ga,Mn)As," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 1, p. 012505, 2006.
- [29] P. Mahadevan, J. M. Osorio-Guillén, et A. Zunger, "Origin of transition metal clustering tendencies in GaAs based dilute magnetic semiconductors," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 17, p. 172504, 2005.
- [30] S. Sanvito et N. Hill, "Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs," *Physical Review B*, vol. 62, no. 23, pp. 15553-15560, Dec. 2000.
- [31] K. Sato et al., "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, no. 2, pp. 1633-1690, May 2010.
- [32] K. Nakamura, K. Hatano, T. Akiyama, T. Ito, et a. Freeman, "Lattice expansion, stability, and Mn solubility in substitutionally Mn-doped GaAs," *Physical Review B*, vol. 75, no. 20, pp. 1-6, May 2007.
- [33] P. Nam Hai, S. Yada, et M. Tanaka, "Phase decomposition diagram of magnetic alloy semiconductor," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 073919, 2011.
- [34] C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut, et D. Ménard, "Adjusting the magnetic properties of semiconductor epilayers by the crystallographic orientation of embedded highly anisotropic magnetic nanoclusters," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, p. 07C119, 2009.
- [35] C. Lacroix, S. Lambert-Milot, P. Desjardins, R. A. Masut, et D. Ménard, "Magnetic anisotropy in GaP(001) epilayers containing MnP nanoclusters observed by angle dependent ferromagnetic resonance measurements," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07D531, 2008.
- [36] M. Moreno, B. Jenichen, L. Däweritz, et K. H. Ploog, "Anisotropic strain fields in granular GaAs:MnAs epitaxial layers: Towards self-assembly of magnetic nanoparticles embedded in GaAs," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 23, no. 4, p. 1700, 2005.

- [37] M. Moreno, V. M. Kaganer, B. Jenichen, a. Trampert, L. Däweritz, et K. H. Ploog, "Micromechanics of MnAs nanocrystals embedded in GaAs," *Physical Review B*, vol. 72, no. 11, pp. 1-8, Sep. 2005.
- [38] P. J. Wellmann, J. M. Garcia, J.-L. Feng, et P. M. Petroff, "Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 17, p. 2532, 1997.
- [39] H.-a K. V. Nidda et al., "Tuning the magnetic properties of GaAs:Mn/MnAs hybrids via the MnAs cluster shape," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 26, pp. 6071-6083, Jul. 2006.
- [40] S. Gaudet, "L'impact de la texture sur la réaction en phase solide du Ni avec le Si," École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2011.
- [41] C. Lacroix, *Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une épilouche semi-conductrice*. Montréal: École Polytechnique de Montréal, 2010, p. 228.
- [42] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, L. Chang, A. Segmüller, et L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 63, no. 17, pp. 1849-1852, Oct. 1989.
- [43] H. Ohno et al., "(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 3, p. 363, 1996.
- [44] J. Sinova et T. Jungwirth, *Frontiers in Magnetic Materials*, vol. 2, no. 10. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, pp. 646-8.
- [45] "<http://unix12.fzu.cz/> (consulté en mars 2011)." .
- [46] H. Ohno, "Properties of ferromagnetic III-V semiconductors," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1-3, pp. 110-129, 1999.
- [47] K. Takamura, F. Matsukura, Y. Ohno, et H. Ohno, "Growth and properties of (Ga,Mn)As films with high Mn concentration," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, p. 7024, 2001.
- [48] A. Trampert, M. Moreno, B. Jenichen, L. Däweritz, et K. H. Ploog, "Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 8, p. 4672, 2002.
- [49] A. Kwiatkowski et al., "Structure and magnetism of MnAs nanocrystals embedded in GaAs as a function of post-growth annealing temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 11, p. 113912, 2007.

- [50] H. Akinaga et al., "Negative magnetoresistance in GaAs with magnetic MnAs nanoclusters," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 25, p. 3368, 1998.
- [51] W. Z. Wang, J. J. Deng, J. Lu, B. Q. Sun, X. G. Wu, et J. H. Zhao, "Structure, magnetization, and low-temperature spin dynamic behavior of zincblende Mn-rich Mn(Ga)As nanoclusters embedded in GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 5, p. 053912, 2009.
- [52] M. Moreno, "MnAs nanoclusters embedded in GaAs: synthesis and properties," *Applied Surface Science*, vol. 234, no. 1-4, pp. 16-21, Jul. 2004.
- [53] M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, et M. Tanaka, "Zinc-blende-type MnAs nanoclusters embedded in GaAs," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, p. 10D317, 2005.
- [54] J. De Boeck et al., "Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 19, p. 2744, 1996.
- [55] A. L. Kolesnikova et I. Ovid'ko, "Orientation order in nanoparticles in composite films," *Physical Review B*, vol. 69, no. 3, p. 035412, Jan. 2004.
- [56] M. E. Overberg et al., "Magnetic properties of P-type GaMnP grown by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 19, p. 3128, 2001.
- [57] M. Scarpulla et al., "Ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xP: Evidence for Inter-Mn Exchange Mediated by Localized Holes within a Detached Impurity Band," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 20, pp. 2-5, Nov. 2005.
- [58] O. D. D. Couto et al., "Ferromagnetic nanoclusters formed by Mn implantation in GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 7, p. 071906, 2005.
- [59] A. Serres et al., "Structural and magnetic properties of MnAs nanoclusters formed by Mn ion implantation in GaAs," *Materials Science and Engineering B*, vol. 101, no. 1-3, pp. 119-123, Aug. 2003.
- [60] A. Serres et al., "Synthesis of MnAs ferromagnets by Mn⁺ ion implantation," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 17, pp. 371-375, Apr. 2003.
- [61] J. Shi et al., "Assembly of submicrometre ferromagnets in gallium arsenide semiconductors," *Nature*, vol. 377, pp. 707 - 710, 1995.
- [62] K. Ando, A. Chiba, et H. Tanoue, "Uniaxial magnetic anisotropy of submicron MnAs ferromagnets in GaAs semiconductors," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 3, p. 387, 1998.

- [63] C. Chen et al., "Ferromagnetic properties and structures of the Mn-implanted GaAs semiconductor," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, p. 5636, 2000.
- [64] I. G. Bucsa, R. W. Cochrane, et S. Roorda, "Segregation and formation of MnP particles during rapid thermal annealing of Mn-implanted InP and GaP," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 1, p. 013914, 2009.
- [65] I. G. Bucsa, R. W. Cochrane, et S. Roorda, "Structural morphology and Mn distribution in annealed InP coimplanted with P and Mn," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 7, p. 073912, 2010.
- [66] N. Theodoropoulou et al., "Unconventional Carrier-Mediated Ferromagnetism above Room Temperature in Ion-Implanted (Ga, Mn)P:C," *Physical Review Letters*, vol. 89, no. 10, p. 107203, Aug. 2002.
- [67] M. E. Overberg et al., "Room temperature magnetism in GaMnP produced by both ion implantation and molecular-beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 20, no. 3, p. 969, 2002.
- [68] Y. Shon et al., "Ferromagnetic formation of two phases due to MnP and InMn[sub 3] from InMnP:Zn implanted with Mn (10 at. %)," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 23, p. 232511, 2006.
- [69] A. J. Blattner, J. Lensch, et B. W. Wessels, "Growth and characterization of OMVPE grown (In,Mn)As diluted magnetic semiconductor," *Journal of Electronic Materials*, vol. 30, no. 11, pp. 1408-1411, Nov. 2001.
- [70] A. J. Blattner, "Origin of room temperature ferromagnetism in homogeneous (In,Mn)As thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 259, no. 1-2, pp. 8-11, Nov. 2003.
- [71] W. Heimbrodt, "Monitoring the sign reversal of the valence band exchange integral in (Ga,Mn)As," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 10, no. 1-3, pp. 175-180, 2001.
- [72] T. Hartmann, "Ferromagnetic resonance studies of (Ga,Mn)As with MnAs clusters," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 13, no. 2-4, pp. 572-576, 2002.
- [73] M. Lampalzer, "Overgrowth experiments of ferromagnetic (MnGa)As-cluster layers by MOVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 248, pp. 474-478, Feb. 2003.
- [74] S. Hara et A. Kuramata, "Ferromagnetic nanoclusters hybridized in Mn-incorporated GaInAs layers during metal-organic vapour phase epitaxial growth on InP layers under low growth temperature conditions," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 957-965, Jun. 2005.

- [75] S. Hara, "Cluster formation and magnetic properties of Mn-incorporated (GaIn)As/InP layers grown by metal-organic vapor phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 261, no. 2-3, pp. 330-335, Jan. 2004.
- [76] M. Pristovsek, a. Philippou, B. Rähmer, et W. Richter, "Properties of InMnP (001) grown by MOVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 18, pp. 4046-4049, 2008.
- [77] L. Däweritz, "Interplay of stress and magnetic properties in epitaxial MnAs films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 9, pp. 2581-2629, Sep. 2006.
- [78] M. Kästner, F. Schippan, P. Schützendübe, L. Däweritz, et K. Ploog, "Ferromagnetic MnAs grown on GaAs(001): In situ investigations," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 18, no. 4, p. 2052, 2000.
- [79] M. Tanaka, "Ferromagnet (MnAs)/III V semiconductor hybrid structures," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 4, pp. 327-341, Apr. 2002.
- [80] Y. Morishita, K. Iida, J. Abe, et K. Sato, "Substrate-Orientation Dependence on Structure and Magnetic Properties of MnAs Epitaxial Layers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. Part 2, No. 8B, p. L1100-L1103, Aug. 1997.
- [81] M. Yokoyama, S. Ohya, et M. Tanaka, "Growth and magnetic properties of epitaxial MnAs thin films grown on InP(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 1, p. 012504, 2006.
- [82] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, et K. H. Ploog, "Kinetics of MnAs growth on GaAs(001) and interface structure," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 17, no. 4, p. 1716, 1999.
- [83] A. Trampert, F. Schippan, L. Däweritz, et K. H. Ploog, "Phase-transition-induced residual strain in ferromagnetic MnAs films epitaxially grown on GaAs(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 17, p. 2461, 2001.
- [84] M. Kästner, "Surface reconstruction, screw dislocations and anisotropic step flow growth of MnAs on GaAs(1 1 1)B substrates," *Surface Science*, vol. 511, no. 1-3, pp. 323-330, Jun. 2002.
- [85] S. Sugahara et M. Tanaka, "Atomic-scale surface morphology of epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown on vicinal GaAs(111)B substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, p. 6677, 2001.
- [86] Y. Takagaki, C. Herrmann, B. Jenichen, J. Herfort, et O. Brandt, "Growth of M-plane MnAs on GaAs(111)B by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 10, p. 101918, 2008.

- [87] Y. Takagaki, C. Herrmann, B. Jenichen, et O. Brandt, "Epitaxial orientation of MnAs layers grown on GaAs surfaces by means of solid-state crystallization," *Physical Review B*, vol. 78, no. 6, p. 064115, Aug. 2008.
- [88] Y. Takagaki, B. Jenichen, C. Herrmann, et J. Herfort, "Comparison of MnAs layers on GaAs(113) surfaces grown by means of solid-phase epitaxy and conventional molecular-beam epitaxy," *Physical Review B*, vol. 80, no. 1, p. 014116, Jul. 2009.
- [89] M. Tanaka, K. Saito, et T. Nishinaga, "Epitaxial MnAs/GaAs/MnAs trilayer magnetic heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 1, p. 64, 1999.
- [90] Y. Takagaki, C. Herrmann, J. Herfort, C. Hucho, et K.-J. Friedland, "Stress-modified structural and electronic properties of epitaxial MnAs layers on GaAs," *Physical Review B*, vol. 78, no. 23, pp. 1-11, 2008.
- [91] H. Iguchi, S. Hara, J. Motohisa, et T. Fukui, "Metal–Organic Vapor Phase Epitaxial Growth Condition Dependences of MnAs Nanocluster Formation on GaInAs (111)A Surfaces," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 4, pp. 3253-3256, Apr. 2008.
- [92] S. Hara, J. Motohisa, et T. Fukui, "Self-assembled formation of ferromagnetic MnAs nanoclusters on GaInAs/InP (111) B layers by metal-organic vapor phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 298, pp. 612-615, Jan. 2007.
- [93] S. Hara et T. Fukui, "Magnetic properties of hexagonal MnAs nanoclusters formed on GaInAs (111) surfaces by metal-organic vapor phase epitaxy," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, p. e833-e835, Mar. 2007.
- [94] S. Hara et T. Fukui, "Hexagonal ferromagnetic MnAs nanocluster formation on GaInAs/InP (111)B layers by metal-organic vapor phase epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 11, p. 113111, 2006.
- [95] I. Bonev, "On the terminology of the phenomena of mutual crystal orientation," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 28, no. 6, pp. 508-512, Nov. 1972.
- [96] Z. He, D. Smith, et P. Bennett, "Endotaxial Silicide Nanowires," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 25, p. 256102, Dec. 2004.
- [97] T. George et R. W. Fathauer, "Endotaxial growth of CoSi₂ within (111) oriented Si in a molecular beam epitaxy system," *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 25, p. 3249, 1991.
- [98] Y. Xin, "The microstructure of MnSb grown on (001) GaAs by hot wall epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 156, no. 3, pp. 155-162, Nov. 1995.
- [99] H. Tatsuoka, "Epitaxial ferromagnetic MnSb layers on GaAs substrates grown by hot-wall epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 166, no. 1-4, pp. 754-759, Sep. 1996.

- [100] H. Akinaga, S. Miyanishi, W. Van Roy, J. De Boeck, et G. Borghs, "Influence of GaAs (001) surface termination on the in-plane magnetic anisotropies of MnSb epitaxial films," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 22, p. 3285, 1998.
- [101] B. L. Low, C. K. Ong, J. Lin, A. C. H. Huan, H. Gong, et T. Y. F. Liew, "Structure and magnetization of MnSb thin films deposited at different substrate temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 10, p. 7340, 1999.
- [102] B. L. Low et al., "Morphology and magnetic analysis of MnSb films grown by hot-wall epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 2, p. 973, 1998.
- [103] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, M. Oshita, T. Nakamura, H. Fujiyasu, et Y. Nakanishi, "Growth of MnSb and Mn₂Sb epitaxial layers on GaAs substrates by hot-wall epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 281-282, no. 1-2, pp. 499-502, Aug. 1996.
- [104] H. Akinaga, S. Miyanishi, W. Van Roy, et L. H. Kuo, "Structural and magnetic properties of epitaxial (0001) MnSb thin films grown on (111) B GaAs: Influence of interface quality," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 18, p. 2472, 1997.
- [105] S. Liu, "Mn-prelayer effects on the epitaxial growth of MnSb on (111)B GaAs by pulsed laser deposition," *Materials Letters*, vol. 42, no. 1-2, pp. 121-129, 2000.
- [106] W. Braun, A. Trampert, V. Kaganer, B. Jenichen, D. Satapathy, et K. Ploog, "Endotaxy of MnSb into GaSb," *Journal of Crystal Growth*, vol. 301-302, pp. 50-53, Apr. 2007.
- [107] Z. Yang, K. Zhang, S. Ke, et X. Xie, "Electronic structure of Mn on the GaAs(001) surface," *Physical Review B*, vol. 56, no. 11, pp. 6727-6731, Sep. 1997.
- [108] Z. Yang, "Mn chemisorption on a GaAs(001) surface," *Surface Science*, vol. 382, no. 1-3, pp. 100-106, Jun. 1997.
- [109] J. Choi et al., "Epitaxial MnP thin films: epitaxial growth, magnetic and electrical properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 304, no. 1, p. e112-e114, Sep. 2006.
- [110] S. Zhou et al., "Using x-ray diffraction to identify precipitates in transition metal doped semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07D530, 2008.
- [111] P. Cova, R. A. Masut, J. F. Currie, A. Bensaada, R. Leonelli, et C. Anh Tran, "Effet des paramètres de croissance sur les couches épitaxiales d'InP obtenues par MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) à basse pression," *Canadian Journal of Physics*, vol. 69, p. 412, 1991.
- [112] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 22, no. 17. Boston, MA: Springer US, 2009, p. 175101.

- [113] J.-N. Beaudry, "Synthèse et caractérisation d'hétérostructures de (In)GaAsN pour l'optoélectronique (thèse)," École Polytechnique de Montréal, 2006.
- [114] G. A. Prinz, "Hybrid Ferromagnetic-Semiconductor Structure.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 250, no. 4984, pp. 1092-1097, Nov. 1990.
- [115] G. A. Prinz, "Magnetoelectronics," *Science*, vol. 282, no. 5394, pp. 1660-1663, 1998.
- [116] S. Takagi, "Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion," *Acta Crystallographica*, vol. 15, no. 12, pp. 1311-1312, 1962.
- [117] D. Taupin, "The dynamic theory of the diffraction of X-rays by deformed crystals," *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, vol. 88, no. 4, p. 469, 1964.
- [118] E. E. Huber et D. H. Ridgley, "Magnetic Properties of a Single Crystal of Manganese Phosphide," *Physical Review*, vol. 135, no. 4, p. A1033-A1040, Aug-1964.
- [119] P. Deus, U. Volland, et H. A. Schneider, "Thermal expansion of GaP within 20 to 300 K," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 80, no. 1, p. K29-K32, 1983.
- [120] N. Iwata, "Magnetic properties of MnP," *Journal of Science of the Hiroshima University*, vol. 33, no. 1, p. 1, 1969.
- [121] W. Boyle et R. Sladek, "Elastic constants and lattice anharmonicity of GaSb and GaP from ultrasonic-velocity measurements between 4.2 and 300 K," *Physical Review B*, vol. 11, no. 8, pp. 2933-2940, 1975.
- [122] T. Komatsubara, "Spin Structure as a Function of Magnetic Field and Temperature in MnP Single Crystal," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 3, p. 1037, 1969.
- [123] Y. Shapira et N. F. Oliveira Jr, "Magnetic phase diagram of MnP: Field parallel to the hard direction," *Physics Letters A*, vol. 89, no. 4, pp. 205-207, 1982.
- [124] K. Bratland, Y. Foo, J. Soares, T. Spila, P. Desjardins, et J. Greene, "Mechanism for epitaxial breakdown during low-temperature Ge(001) molecular beam epitaxy," *Physical Review B*, vol. 67, no. 12, pp. 11-13, 2003.
- [125] S. Lambert-Milot et al., "Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001)," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 8, p. 083501, 2008.
- [126] W. B. Pearson et A. Kjekshus, "Phases with Nickel arsenide and closely-related structure," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 1, p. 83, 1964.
- [127] T. Suzuki et H. Ido, "MnAs lattices parameters and thermal expansion coefficients," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 51, p. 3149, 1982.

- [128] B. Willis et H. Rooksby, "MnSb lattices parameters," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 67, p. 290, 1954.
- [129] R. Panguluri, G. Tsoi, B. Nadgorny, S. Chun, N. Samarth, et I. Mazin, "Point contact spin spectroscopy of ferromagnetic MnAs epitaxial films," *Physical Review B*, vol. 68, no. 20, p. 201307, 2003.
- [130] Y. Takagaki et K.-J. Friedland, "Magnetotransport properties in (1100)- and (0001)-oriented MnAs films on GaAs substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 11, p. 113916, 2007.
- [131] S. Gaudet, L'impact de la texture sur la réaction en phase solide du Ni avec le Si, Thesis, École Polytechnique, Montréal, Canada (2011)
- [132] J. De Boeck, "Controlled formation of nanoscale MnAs magnetic clusters in GaAs," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 156, no. 1-3, pp. 148-150, Apr. 1996.
- [133] S. Gaudet et al., "Three dimensional reciprocal space measurement by x-ray diffraction using linear and area detectors: Applications to texture and defects determination in oriented thin films and nanoprecipitates," *submitted in Journal of Vacuum Science & Technology*, 2011.
- [134] C. Detavernier et al., "An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates.," *Nature*, vol. 426, no. 6967, pp. 641-5, Dec. 2003.
- [135] A. Kjekshus et H. Fjellvag, "No Title," *Acta Chemica Scandinavica - Series A*, no. 40, p. 639, 1986.
- [136] L. Calvert, "No Title," *National Research Council of Canada*, 1976.
- [137] A. I. Zaitsev, M. A. Zemchenko, A. D. Litvina, et B. M. Mogutnov, "MnP enthalpy of formation," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 84, p. 178, 1993.
- [138] C. Lacroix, "Proprietes magnetiques de nanoagregats ferromagnetiques encastres dans une epicouche semi-conductrice," Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Canada, 2010.
- [139] M. Birkholz, *Thin Film Analysis By X-Ray Scattering*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, p. 356.
- [140] S. Gaudet, C. Detavernier, C. Lavoie, et P. Desjardins, "Reaction of thin Ni films with Ge: Phase formation and texture," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 3, p. 034306, 2006.
- [141] C. Detavernier, J. Jordan-Sweet, et C. Lavoie, "Texture of NiSi films on Si(001), (111), and (110) substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 11, p. 113526, 2008.

- [142] M. Morales, D. Chateigner, et L. Lutterotti, "X-ray textural and microstructural characterisations by using the Combined Analysis Approach for the optical optimisation of micro- and nano-structured thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 23, pp. 6264-6270, Oct. 2009.
- [143] M. Moreno, B. Jenichen, L. Däweritz, et K. H. Ploog, "Lattice distortion of MnAs nanocrystals embedded in GaAs: Effect on the magnetic properties," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 16, p. 161903, 2005.
- [144] N. Kato, "A theoretical study of pendellösung fringes. I. General considerations," *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 5, pp. 526-532, May 1961.
- [145] N. Kato, "A theoretical study of pendellösung fringes. II. Detailed discussion based upon a spherical wave theory," *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 6, pp. 627-636, Jun. 1961.
- [146] A. R. Lang et M. Zhen-Hong, "Pendellosung Interference in the Bragg Reflexion of X-rays from a Crystal Surface," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 368, no. 1734, pp. 313-329, Nov. 1979.

ANNEXE 1 – ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE ET PLANS D’HABITATS DÉTERMINÉS PAR TEM

Les plans d’habitats (*seed planes*) associés à une orientation cristallographique sont déterminés à partir d’image TEM. Cela nécessite de déterminer précisément l’orientation cristallographique de l’agrégat observé. Or, il est difficile de mesurer l’orientation cristallographique des agrégats par TEM, car généralement la matrice de GaP recouvre les agrégats ce qui rend très difficile d’analyser le cliché de diffraction. Par contre, en de rares occasions certains agrégats émergent de la matrice et nous avons accès directement à leur réseau cristallin. Ceci permet d’identifier précisément l’orientation cristallographique de l’agrégat. La figure A1.1 (a) en est un exemple. Dans ce cas, une partie de l’agrégat n’est pas recouverte par la matrice. À partir du cliché de diffraction présenté en (b) nous pouvons clairement identifier le réseau cristallin de l’agrégat. Cela nous permet d’identifier sa nature et son orientation cristallographique. Ici, c’est un agrégat de MnP appartenant à la famille d’orientation « red cricle » [MnP(010)//GaP(001) et MnP(001)//GaP(110) voir section 5.1.3.2]. Une fois l’identification de l’orientation cristallographique complétée nous pouvons caractériser les plans d’habitat, comme nous l’avons fait dans l’article présenté à la section 5.1.3.2.

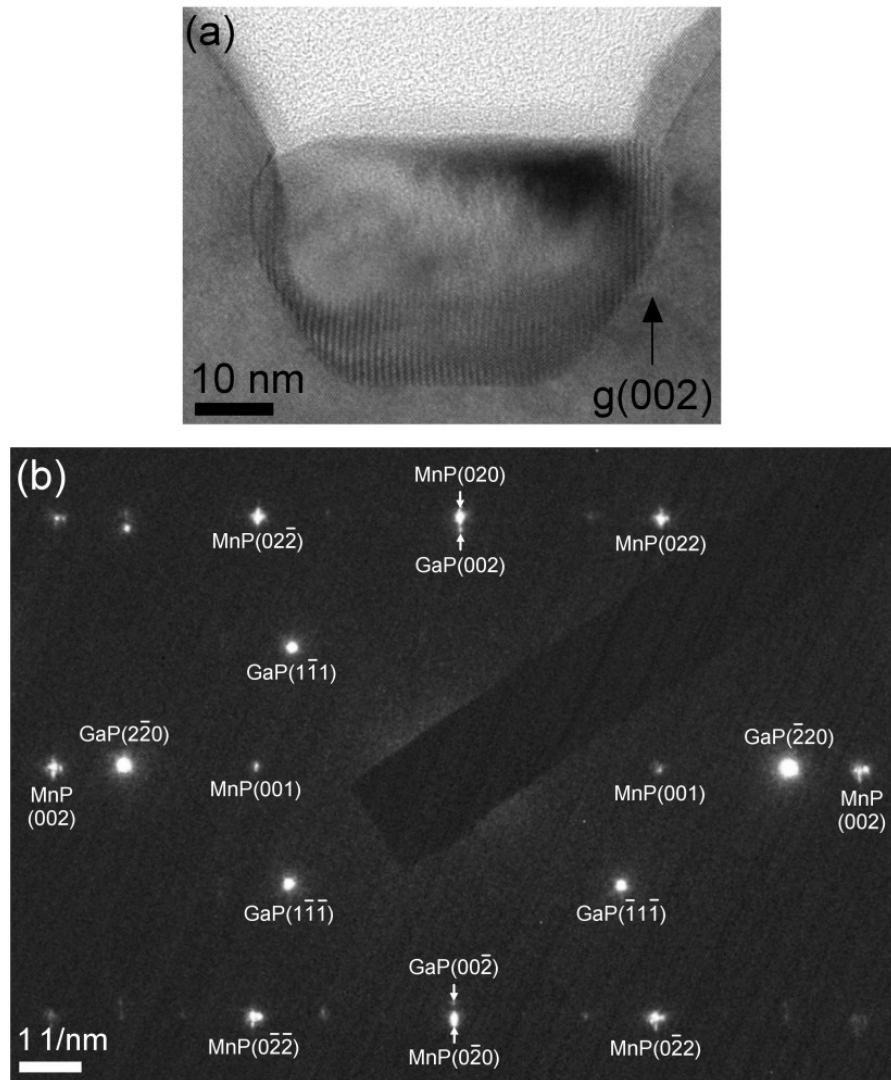


Figure A1.1 (a) Image HR-TEM en vue transversale à l'axe de zone $[110]$ d'un agrégat de MnP. (b) Figure de diffraction des électrons de l'image montré en (a).

ANNEXE 2 – DOUBLE DIFFRACTION ET FRANGES DE MOIRÉ

Dans cette annexe nous allons montrer que les points d'intensité observés à la Figure 4-2 (c) s'expliquent par un phénomène de double diffraction. Avant de présenter l'explication détaillée, nous allons rappeler les principes de base de la double diffraction et des franges de Moiré. Cela va nous aider pour l'analyse des clichés de diffraction observés dans les échantillons de GaP:MnP.

Principes de base de la double diffraction

Nous allons traiter ici la double diffraction lorsque deux cristaux sont superposés. Le faisceau diffracté du premier cristal est alors re-diffracté par le second. La figure A2.1 présente étape par étape la construction de la figure de diffraction lorsqu'il y a double diffraction. Dans le cas illustré, le cristal 1 est au-dessus du cristal 2. La figure A2.1 (a) montre la figure de diffraction produite par le faisceau primaire P sur les deux cristaux. Le vecteur de diffraction \mathbf{A} correspond à la diffraction du cristal 1 pour des plans d'espacement interplanaire d_1 (cercles pleins) et le vecteur \mathbf{B} à la diffraction du cristal 2 pour des plans d'espacement interplanaire d_2 (cercle vides). Lorsque le faisceau diffracté \mathbf{A} traverse le cristal 2, il agit comme un faisceau incident et une autre figure de diffraction caractéristique du cristal 2 ($AC = PB$) est créée autour du point A [les cercles rouges sur la figure A2.1 (b)]. La figure de diffraction formée par les points rouges se retrouve autour de tous les points équivalents à A, ce qui forme la figure de diffraction tel qu'observé au microscope et montrée sur la figure A2.1 (c).

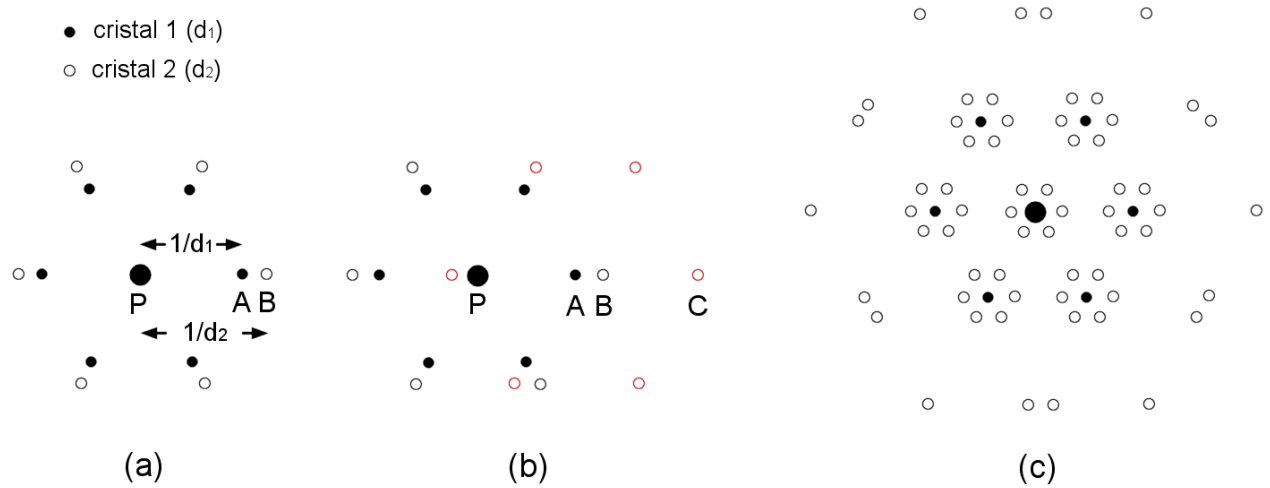


Figure A2.1 Construction de la figure de diffraction lorsqu'il y a double diffraction. Voir texte pour l'explication.

La double diffraction est à l'origine des franges de Moiré que nous avons présenté à la section 3.2.1. Ces franges sont un phénomène d'interférence qui provient de la diffraction de deux familles de plans superposées. Imaginons, le cas simple de deux cristaux superposés ayant des plans parallèles, mais d'espacements interplanaires différents (d_1 et d_2 par exemple). La diffraction du faisceau primaire sur ces deux cristaux va produire deux points d'intensité définis par les vecteurs de diffraction \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 , comme nous l'avons illustré à la figure A2.2 (a). La différence entre les deux vecteurs de diffraction, $\Delta\mathbf{g}$, va produire dans le mode image une série de franges [figure A2.2 (b)] dont l'espacement d_M est égal à l'inverse de la grandeur de la différence entre les vecteurs de diffraction des deux cristaux \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 : $d_M = |\Delta\vec{g}|^{-1} = |\vec{g}_2 - \vec{g}_1|^{-1}$.

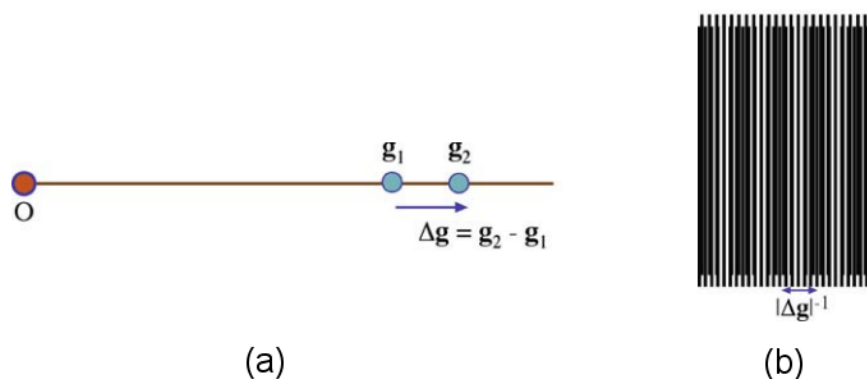


Figure A2.2 Relation entre les vecteurs du réseau réciproque et la figure d'interférence de franges de Moiré.

Figures de diffraction des échantillons de GaP:MnP

Le cliché de diffraction présenté à la Figure 4-2 (c) est typique de ce qui est observé dans les échantillons de GaP:MnP crûs à 650 °C. La présence de ces points d'intensité a été observée à plusieurs reprises pour des échantillons crûs dans des conditions similaires. Pour expliquer le phénomène, nous utiliserons les mesures effectuées sur un échantillon de GaP:MnP crû à 650 °C pendant 45 minutes. La figure A2.3 (a) et (b) présentent l'image TEM et la figure de diffraction de l'échantillon en question. La figure A2.3 (c) est un agrandissement de la figure de diffraction de la région près du pic de diffraction GaP($2\bar{2}0$). Les flèches rouges sur l'agrandissement correspondent aux vecteurs de diffraction associés aux différents points d'intensité observés. Le tableau A2.1 résume nos observations du cliché de diffraction. Les deux premières colonnes présentent la grandeur des vecteurs de diffraction et l'espacement interplanaire associé. (Rappelons que l'inverse de la grandeur du vecteur de diffraction donne l'espacement interplanaire dans le réseau direct). La troisième colonne, nommée plan de diffraction, est le plan que nous croyons responsable de la diffraction observée. Ce sont des hypothèses basées sur l'espacement interplanaire mesuré et ce que nous savons des orientations cristallographiques des agrégats. Nous suggérons que les points 1 et 3 proviennent respectivement de la diffraction des plans MnP{002} et Mn₂P{002}. Ceci est soutenu par trois observations. D'abord les espacements interplanaires de MnP{002} et Mn₂P{002} coïncident avec les valeurs mesurées. Ensuite, les résultats présentés au Chapitre 5 sur l'orientation cristallographique montrent qu'une grande proportion des agrégats de MnP et Mn₂P ont leurs plans {002} parallèles aux plans GaP{220}, ce

qui est cohérent avec le cliché de diffraction. Finalement, on remarque que l'intensité du point 1 est beaucoup plus grande que celle du point 3, ce qui est cohérent avec le fait qu'il y a une plus grande proportion d'agrégats de MnP que de Mn₂P, tel que rapporté au chapitre 5.

Nous observons également sur le cliché de diffraction un autre point, que nous avons identifié par le symbole 2. On remarque en fait que les points 2 et 3 sont très proches et que leur intensité semble superposée. Les points 2 et 3 représentent plutôt une tache allongée dans la direction plans GaP(2 $\bar{2}$ 0). À partir de l'observation des franges de Moiré, il est possible de proposer une hypothèse sur l'origine du point 2. La figure A2.4 montre une image TEM où l'on observe clairement plusieurs configurations de frange de Moiré. Ces configurations peuvent être associées aux différents points d'intensité observés dans le cliché de diffraction de la figure A2.3. Le tableau A2.2 présente ces résultats. Pour chaque point d'intensité mesuré, nous pouvons attribuer une configuration de franges de Moiré :

- Point 1 : correspond à la diffraction des plans MnP{002} et est à l'origine des franges de Moiré observées sur l'agrandissement (c) de la figure A2.4.
- Point 2 et 3 : Les franges de Moiré des agrandissements (a) et (d) peuvent être attribuées au point d'intensité 3, puisque les espacements interfranges pour ces deux agrégats sont de 1.66 et 1.70 nm ce qui est très proche de 1.72 nm (l'espacement calculé à partir des vecteurs de diffraction). On observe également que les franges de Moiré de l'agrandissement (b) ne sont pas parallèles. L'espacement interfrange passe de 1.74 à 1.34 nm lorsqu'on suit la direction de croissance. Cela suggère que l'agrégat se déforme à mesure que la matrice l'entoure. Dans l'espace réciproque, cela produit un point allongé dans la direction perpendiculaire au plan de croissance (direction GaP(2 $\bar{2}$ 0)). Ce qui coïncide avec ce que nous observons pour les points 2 et 3. Cela suggère que les points 2 et 3 proviennent des mêmes agrégats, mais dont certains sont déformés.

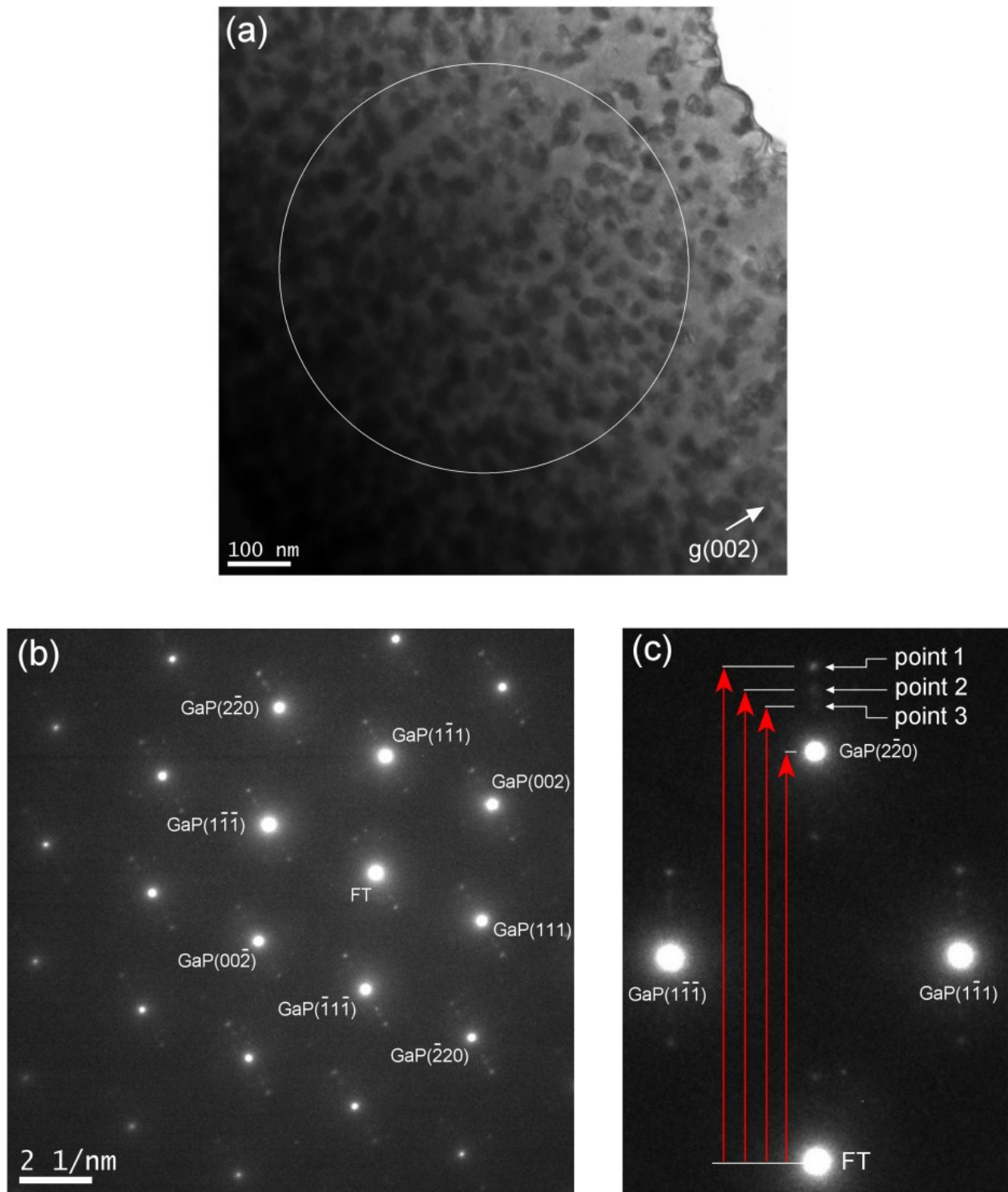


Figure A2.3 (a) Image TEM en fond clair en vue transversale obtenue à l'axe de zone $[110]$ d'une couche de GaP:MnP crûe 650°C sur GaP(001) pendant 45 minutes. (b) Figure de diffraction de la région encadrée en (a). (c) agrandissement de l'image présenté en (a) avec identification des

points d'intensité. Les flèches rouge sont les vecteurs de diffraction des différents point d'intensité (voir tableau A2.1).

Tableau A2.1 : Résumé des observations de double diffraction de l'échantillon présenté à la figure A2.3

Point d'intensité	Grandeur du vecteur de diffraction $ \vec{g} $ (nm ⁻¹)	Espacements interplanaires $ \vec{g} ^{-1} = d_{hkl}$ (nm)	Plan de diffraction [espacement interplanaire théorique]
1	6.33	0.158	MnP(002) [0.1586 nm]
2	6.02	0.166	N/A
3	5.83	0.170	Mn ₂ P(002) [0.1729 nm]
GaP(2 $\bar{2}$ 0)	5.25	0.190	---

$|\vec{g}|$: Grandeur du vecteur de diffraction. Le vecteur de diffraction correspond à la flèche rouge de la figure A2.1 (c).

$|\vec{g}|^{-1} = d_{hkl}$: Espacement interplanaire associé aux vecteurs de diffraction mesurés.

Plan de diffraction : Hypothèse du plan de diffraction possible responsable du point d'intensité observé.

Tableau A2.2 Correspondance entre les points de diffraction et les franges de Moiré observées à la figure A2.4.

Point d'intensité	Espacement des franges de Moiré calculé à partir des vecteurs de diffraction observés à la figure A2.3 $d_M = \Delta\vec{g} ^{-1}$ (nm)	Agrandissement de la figure A2.4 montrant les franges de Moiré associées aux points d'intensité.	Espacement des franges de Moiré mesuré sur la Figure A2.4 (nm)
1	0.92	agrégat (c)	0.91
2	1.30	agrégat (b)	1.34 à 1.74
3	1.72	agrégats (a) et (d)	(a) = 1.66 (d) = 1.70

$|\Delta\vec{g}|^{-1}$: Inverse de la grandeur de l'espacement entre les vecteurs des point d'intensité 1,2 et 3 et le vecteur de diffraction de GaP(2 $\bar{2}$ 0). Cette valeur correspond à l'espacement entre les franges de Moiré : $|\Delta\vec{g}|^{-1} =$

$$(|\vec{g}_{point}| - |\vec{g}_{\text{GaP}(2\bar{2}0)}|)^{-1} = d_M$$

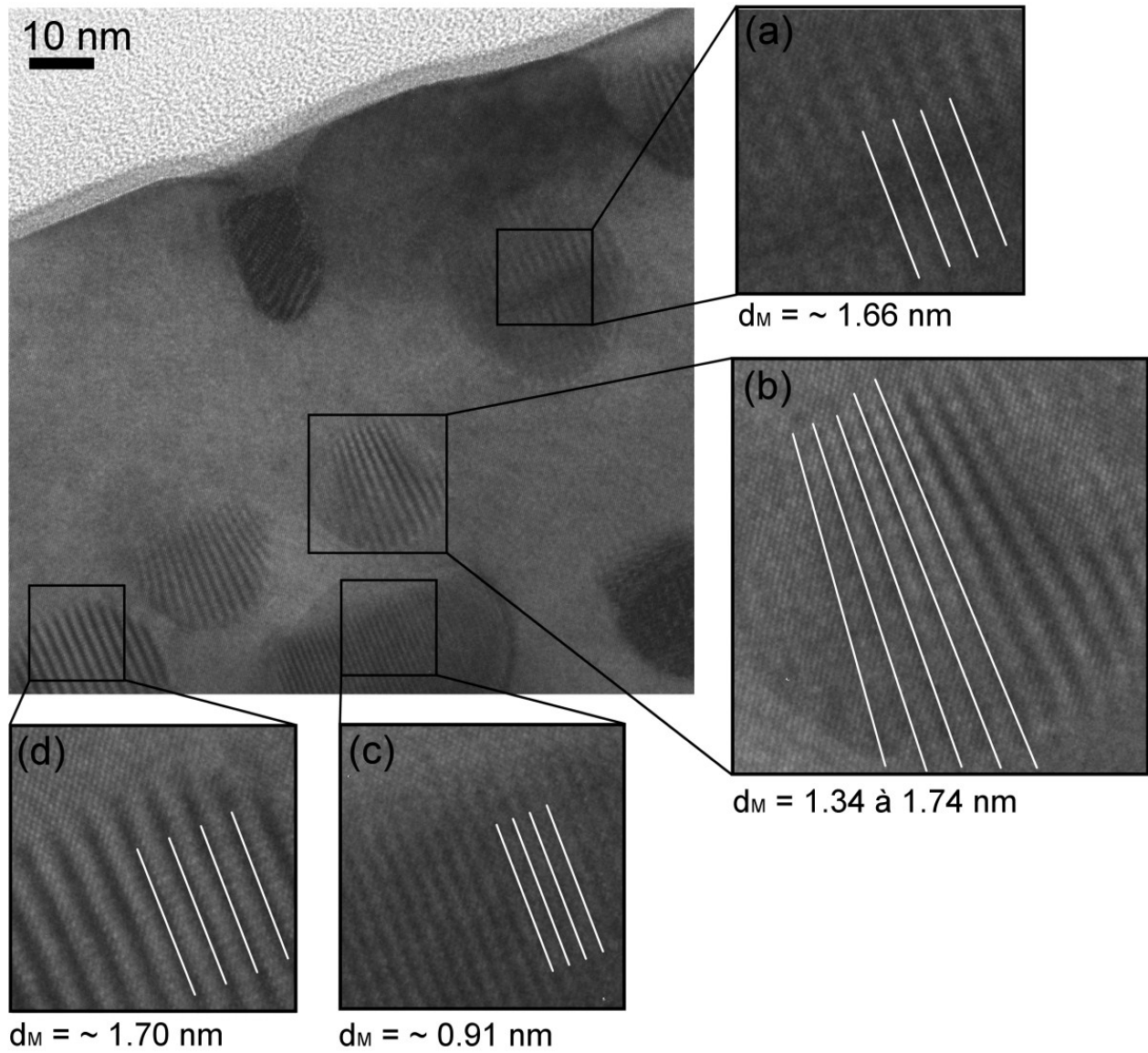


Figure A2.4 Image TEM d'une couche de GaP:MnP où l'on observe clairement la présence de frange de Moiré. Les agrandissements (a), (b), (c) (d) présentent les configurations de frange de Moiré associées aux points de diffraction observés à la figure A2.3 (voir Tableau A2.2).

ANNEXE 3 – PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DÉTERMINÉES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Dans cette annexe nous présentons la méthodologie étape par étape qui a été utilisée pour déterminer la taille moyenne des agrégats et le pourcentage du volume de la couche occupé par les agrégats à partir des images de microscopie électronique en transmission. Les étapes expérimentales et d'analyse sont présentées dans la section « méthodologie détaillée » à partir d'un cas concret illustré à la figure A3.1 et au tableau A3.1. Suite à cela, nous discuterons des limites de cette méthode.

Avant de présenter la méthodologie étape par étape, résumons l'idée générale de la manipulation. Lors de la séance au microscope il faut trouver une région de l'échantillon qui offre un bon contraste. Sur cette région nous définissons une zone d'intérêt caractérisée par une longueur et largeur. Nous y mesurons l'épaisseur de la couche à des endroits stratégiques afin de définir un volume (longueur \times largeur \times épaisseur). Ensuite, nous déterminons la dimension et le volume de chaque agrégat se trouvant dans la zone d'intérêt. Finalement, nous obtenons la taille moyenne des agrégats à partir des dimensions mesurées, ainsi que fraction volumique occupée par les agrégats en divisant le volume total des agrégats sur le volume de la région délimitée.

Méthodologie détaillée :

Lors de la séance au microscope :

1. Trouver un endroit relativement mince (< 200 nm) afin d'obtenir un bon contraste.
2. Déterminer les conditions de diffraction qui donnent le meilleur contraste entre la matrice et les agrégats (une image selon l'axe de zone est habituellement suffisante). Une image de la région en STEM est souvent très utile pour s'assurer d'observer tous les agrégats présents dans le volume (en contraste de diffraction certains agrégats peuvent ne pas apparaître sur l'image TEM dû à des orientations cristallographiques différentes). Une image en mode STEM possède un contraste chimique où tous les agrégats devraient avoir un contraste différent de la matrice.
3. Mesurer l'épaisseur transversale à l'aide de spectres PEELS (pic de perte nulle et perte plasmons) à des endroits stratégiques afin de définir un volume ayant la forme géométrique

la plus simple possible (exemple : prisme rectangulaire ou biseau). Dans l'exemple illustré à la figure A3.1, nous avons déterminé l'épaisseur aux quatre coins d'un rectangle (t1-t2-t6-t7), à certains endroits sur les côtés et au centre du rectangle (t3-t4-t5). Ces autres mesures permettent de vérifier si l'épaisseur varie linéairement d'une extrémité à l'autre du rectangle.

De retour au bureau :

1. À l'aide du logiciel DigitalMicrograph on peut déterminer les dimensions de chaque agrégat. Comme les agrégats ont une forme allongée, nous avons choisi de les caractériser par une forme ellipsoïdale. Nous avons donc mesuré les deux longueurs caractéristiques d'un ellipsoïde, un grand axe et un petit axe. Le volume a été déterminé à partir de l'équation d'un ellipsoïde: $V = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{g.axe}{2}\right) \left(\frac{p.axe}{2}\right)^2$. Les mesures sont compilées dans le tableau A1.
2. Calculer le volume total de la région d'intérêt délimitée sur la figure A3.1. Cette région possède 6 longueurs caractéristiques :
 - a. longueur = 647 nm
 - b. largeur = 490 nm
 - c. épaisseur_coin1 (t7) = 188 nm
 - d. épaisseur_coin1 (t6) = 170 nm
 - e. épaisseur_coin1 (t2) = 102 nm
 - f. épaisseur_coin1 (t1) = 67 nm
3. On considérant que l'épaisseur varie linéairement d'un coin à l'autre ce volume représente un prisme rectangulaire auquel on soustrait une partie coupée en biseau à partir du coin supérieur (coin t7). Pour obtenir le volume de la région délimitée, il suffit de calculer le volume total du prisme rectangulaire et soustraire la section en biseau.
4. À partir des mesures sur les agrégats, on détermine la taille moyenne et la distribution de taille des agrégats. Dans notre exemple, les longueurs moyennes du grand axe et du petit axe sont respectivement de 23.3 et 18.7 nm. En additionnant le volume de chaque agrégat, on obtient le volume total des agrégats encastrés dans la région délimitée. En divisant ce

volume total par le volume de la région, on obtient la fraction volumique occupée par les agrégats. Dans notre exemple, ce pourcentage est de 3.8 %.

Limites de la méthode :

- Nous avons assumé que les agrégats sont tous de forme ellipsoïdale, ce qui n'est pas le cas. Les images TEM montrent qu'un certain nombre d'agrégats possèdent des formes irrégulières. L'utilisation d'un ellipsoïde surestime légèrement le volume des agrégats et par conséquent la fraction volumique occupée par les agrégats.
- Nous n'avons pas tenu compte de l'orientation des agrégats. Or, nous savons que des agrégats ont leur grand axe dans la direction de l'épaisseur de la lame mince. Ceci signifie que nous mesurons une longueur plus petite pour le grand axe. Par conséquent, le volume d'un certain nombre d'agrégats est sous-estimé et la fraction volumique occupée par les agrégats par la même occasion.
- Il est parfois difficile de bien déterminer le volume de la région délimitée, car l'épaisseur de la couche varie de façon irrégulière. C'est certainement la source d'erreur la plus importante dans le calcul du pourcentage du volume occupé par les agrégats. Le problème est que l'épaisseur transversale de la couche n'est évaluée qu'à quelques endroits seulement. Or, l'épaisseur transversale varie parfois de façon irrégulière et assumer une variation linéaire est une approximation. Cela devrait avoir pour effet de surestimer le volume de la région d'intérêt et donc de sous-estimer la fraction volumique occupée par les agrégats. Pour résoudre ce problème, il faudrait quadriller la région de plusieurs mesures d'épaisseur. De plus, la difficulté d'évaluer le volume de la région d'intérêt augmente avec l'épaisseur de la couche. Pour des couches de moins de 300 nm d'épaisseur, l'évaluation est plus juste que pour les couches plus épaisses. Pour ces dernières, je suggère d'interpréter ce pourcentage comme un ordre de grandeur plutôt que comme une valeur très précise de l'occupation des agrégats.

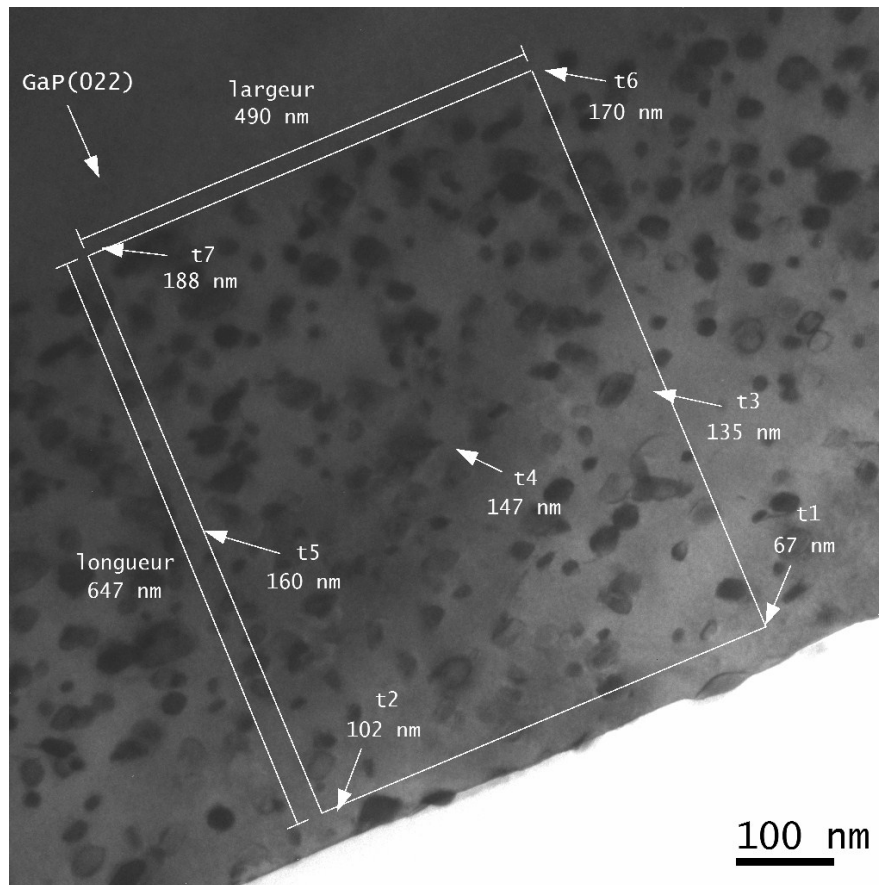


Figure A3.1 Image TEM selon l'axe de zone (011) d'un échantillon de GaP:MnP crû à 650 °C sur un substrat GaP(011). Les marqueurs t1 à t7 sont des mesures d'épaisseur obtenues par EELS.

Tableau A3.1 : mesure des agrégats présents dans le volume délimité sur la figure A1.1

#	g.axe	p.axe	Volume	#	g.axe	p.axe	Volume	#	g.axe	p.axe	Volume
1	8	8	268	56	22	14	2258	111	30	19	5671
2	27	18	4580	57	33	24	9953	112	12	12	905
3	21	13	1858	58	20	20	4189	113	24	24	7238
4	27	14	2771	59	31	21	7158	114	10	10	524
5	19	19	3591	60	12	12	905	115	16	16	2145
6	31	19	5860	61	15	15	1767	116	32	21	7389
7	35	25	11454	62	13	13	1150	117	23	23	6371
8	33	17	4994	63	14	14	1437	118	51	35	32712
9	22	22	5575	64	13	13	1150	119	13	13	1150
10	25	25	8181	65	17	8	570	120	11	11	697
11	17	17	2572	66	20	20	4189	121	19	19	3591
12	26	26	9203	67	26	13	2301	122	12	12	905
13	12	12	905	68	29	17	4388	123	16	16	2145
14	42	26	14866	69	26	19	4915	124	20	15	2356
15	31	19	5860	70	55	34	33290	125	12	12	905
16	32	20	6702	71	39	21	9005	126	34	24	10254
17	33	33	18817	72	28	19	5293	127	23	23	6371
18	40	25	13090	73	13	13	1150	128	31	24	9349
19	23	23	6371	74	28	20	5864	129	32	32	17157
20	22	22	5575	75	30	19	5671	130	18	18	3054
21	20	20	4189	76	46	33	26229	131	20	10	1047
22	18	18	3054	77	20	13	1770	132	10	10	524
23	12	12	905	78	19	13	1681	133	40	28	16420
24	25	25	8181	79	21	21	4849	134	12	12	905
25	14	14	1437	80	38	22	9630	135	48	31	24153
26	17	17	2572	81	18	18	3054	136	16	16	2145
27	26	19	4915	82	15	15	1767	137	28	28	11494
28	29	23	8033	83	20	20	4189	138	26	17	3934
29	11	11	697	84	15	15	1767	139	20	14	2053
30	16	16	2145	85	30	30	14137	140	18	18	3054
31	14	14	1437	86	26	16	3485	141	32	32	17157
32	16	16	2145	87	26	15	3063	142	29	17	4388
33	23	23	6371	88	28	17	4237	143	28	22	7096
34	26	26	9203	89	34	34	20580	144	13	13	1150
35	18	12	1357	90	30	18	5089	145	30	18	5089
36	19	19	3591	91	19	19	3591	146	19	13	1681
37	22	14	2258	92	17	17	2572	147	20	20	4189
38	23	23	6371	93	19	19	3591	148	25	15	2945
39	23	23	6371	94	36	24	10857	149	12	12	905
40	26	16	3485	95	16	16	2145	150	13	13	1150
41	33	22	8363	96	14	14	1437	151	15	15	1767
42	30	18	5089	97	22	22	5575	152	16	16	2145
43	16	16	2145	98	15	15	1767	153	14	14	1437
44	9	9	382	99	18	18	3054	154	20	20	4189
45	25	18	4241	100	34	22	8616	155	33	26	11680
46	32	22	8110	101	38	26	13450	156	13	13	1150
47	30	23	8310	102	13	13	1150	157	28	19	5293
48	18	18	3054	103	35	20	7330	158	23	23	6371
49	27	17	4086	104	15	15	1767	159	30	17	4540
50	16	16	2145	105	37	37	26522	160	25	14	2566
51	27	18	4580	106	12	12	905	161	33	20	6912
52	17	17	2572	107	16	16	2145	162	30	30	14137
53	30	20	6283	108	13	13	1150	163	49	27	18704
54	31	18	5259	109	19	19	3591	164	11	11	697
55	35	35	22449	110	39	19	7372	165	25	15	2945

#	g.axe	p.axe	Volume	#	g.axe	p.axe	Volume	#	g.axe	p.axe	Volume
166	14	14	1437	221	13	13	1150	270	18	18	3054
167	38	27	14505	222	35	35	22449	271	25	25	8181
168	11	11	697	223	16	16	2145	272	41	31	20630
169	13	13	1150	224	20	20	4189	273	17	17	2572
170	24	24	7238	225	26	26	9203	274	25	15	2945
171	19	19	3591	226	10	10	524	275	35	25	11454
172	10	10	524	227	16	16	2145	moy σ	23.3 9.5	18.7 6.06	V total
173	17	17	2572	228	31	15	3652				1562509
174	21	21	4849	229	50	31	25159				
175	24	12	1810	230	17	17	2572				
176	35	21	8082	231	16	16	2145				
177	25	25	8181	232	21	21	4849				
178	37	37	26522	233	18	18	3054				
179	15	15	1767	234	20	12	1508				
180	20	20	4189	235	19	19	3591				
181	15	15	1767	236	12	12	905				
182	17	17	2572	237	40	24	12064				
183	15	15	1767	238	27	19	5104				
184	20	20	4189	239	25	15	2945				
185	25	25	8181	240	27	18	4580				
186	29	23	8033	241	31	23	8587				
187	7	7	180	242	21	12	1583				
188	8	8	268	243	21	12	1583				
189	21	21	4849	244	11	11	697				
190	43	27	16413	245	52	30	24504				
191	36	25	11781	246	17	17	2572				
192	20	20	4189	247	17	17	2572				
193	28	17	4237	248	12	12	905				
194	38	23	10525	249	18	18	3054				
195	18	18	3054	250	15	15	1767				
196	18	18	3054	251	11	11	697				
197	18	18	3054	252	30	23	8310				
198	19	11	1204	253	36	28	14778				
199	33	20	6912	254	40	28	16420				
200	27	14	2771	255	11	11	697				
201	27	21	6235	256	31	31	15599				
202	26	26	9203	257	30	22	7603				
203	40	24	12064	258	43	27	16413				
204	34	18	5768	259	28	21	6465				
205	24	14	2463	260	32	21	7389				
206	25	19	4725	261	31	24	9349				
207	10	10	524	262	29	29	12770				
208	10	10	524	263	15	15	1767				
209	14	14	1437	264	14	14	1437				
210	21	21	4849	265	11	11	697				
211	18	18	3054	266	11	11	697				
212	9	9	382	267	37	19	6994				
213	9	9	382	268	12	12	905				
214	12	12	905	269	33	23	9140				
215	33	21	7620								
216	25	14	2566								
217	15	15	1767								
218	21	21	4849								
219	33	33	18817								
220	18	18	3054								

ANNEXE 4 – CARTOGRAPHIE DE L'ESPACE RÉCIPROQUE

Dans l'article 1 (section 4.1), nous mentionnons une mesure de cartographie de l'espace réciproque à haute résolution. Elle est présentée à la Figure A4.1. La cartographie est centrée sur le pic de diffraction du plan (224) du substrat de GaP. La figure montre les pics de diffraction vus du dessus et projetés dans le plan formé par les directions du réseau réciproque k_{\perp} et k_{\parallel} , respectivement perpendiculaire et parallèle au plan de croissance. Les lignes noires correspondent à des isocontours d'intensité. Le pic de diffraction le plus intense provient du substrat de GaP, tandis que le moins intense vient de la couche hétérogène GaP:MnP.

L'information importante révélée par cette cartographie est que la couche est contrainte et cohérente avec le substrat. Le fait que le pic de couche soit aligné verticalement avec le pic du substrat (pas de déplacement dans la direction parallèle) indique que le paramètre de maille dans la direction parallèle est le même entre la couche et le substrat.

L'élargissement du pic de couche dans la direction k_{\perp} est attribué, entre autres, à l'épaisseur de la couche qui est beaucoup plus faible que celle du substrat. On remarque aussi que les pics de substrat et de couche ne sont pas symétriques selon la direction k_{\parallel} . En effet, on observe une élongation du pic de substrat dans une direction diagonale à k_{\perp} et k_{\parallel} , ce qui n'est pas le cas pour le pic de couche. Il est difficile de statuer sur l'origine exacte de cette observation puisque nous n'avons aucune analyse supplémentaire pour nous aider. Cependant, nous pouvons proposer l'explication suivante. L'élongation du pic de substrat pourrait être due à certains défauts cristallins présents initialement dans le substrat, mais qui ne se propagent pas dans la couche tampon ayant crû entre le substrat et la couche hétérogène. Les pics de substrat et de la couche sont donc asymétriques, puisque la couche hétérogène croît sur la couche tampon.

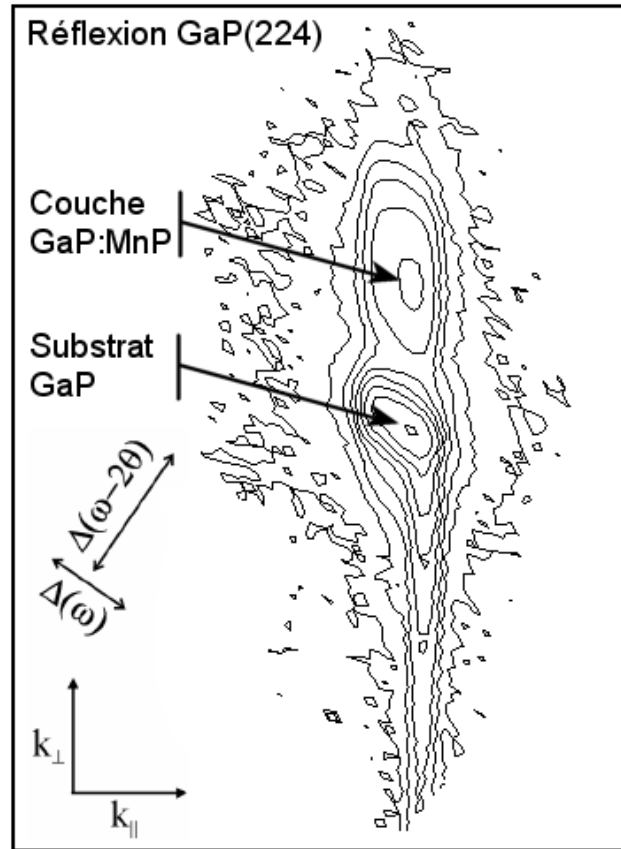


Figure A4.1 – Cartographie de l’espace réciproque au voisinage du pic (224) du GaP. Les lignes noires sont des iso-contours d’intensité des pics de diffraction projetés dans le plan formé par les directions réciproques k_{\perp} et k_{\parallel} .

ANNEXE 5 – CALCUL DES DÉFORMATIONS RÉSIDUELLES

À partir des cartographies de l'espace réciproque il est possible de mesurer les positions angulaires (i.e. l'espacement interplanaire) des pics de diffraction associés aux familles d'orientation des agrégats de MnP. Le logiciel d'analyse permet de tracer l'intensité de diffraction en fonction du d_{hkl} pour une région délimitée en ψ et ϕ [voir Figure 3-17 (c)]. Ce graphique permet de déterminer l'espacement interplanaire d'un plan précis et pour une orientation précise. Le tableau A5.1 présente les espacements interplanaires de trois plans : mesurés pour la famille *red circle* et pour les échantillons GMP(T650) et GMP(t300). L'incertitude sur la mesure correspond plus ou moins à la valeur de la résolution angulaire (convertie pour l'espacement interplanaire) tel que défini à la section 3.3.2.2. À partir de ces trois mesures d'espacements interplanaires nous avons calculé les valeurs des paramètres de maille a , b et c des agrégats de MnP de la famille *red circle*. Ensuite, nous avons déterminé les déformations résiduelles.

Tableau A5.1 : Espacements interplanaires mesurés sur les cartographies de l'espace réciproque des échantillons GMP(T650) et GMP(t300)

Plans cristallographiques	Espacements interplanaires mesurés sur les cartographies de l'espace réciproque	
	GMP(T650) <i>red circle</i>	GMP(t300) <i>red circle</i>
MnP(111) – d_{111}	$2.458 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$2.457 \pm 0.005 \text{ \AA}$
MnP(220) – d_{220}	$1.967 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$1.966 \pm 0.005 \text{ \AA}$
MnP(121) – d_{121}	$1.920 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$1.920 \pm 0.005 \text{ \AA}$

Déterminer les paramètres de mailles des agrégats de MnP – orientation *red circle*

À partir de la définition de l'espacement interplanaire, on peut isoler les paramètres de maille :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$a^2 = \frac{h^2}{\frac{1}{d^2} - \left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)} \quad b^2 = \frac{k^2}{\frac{1}{d^2} - \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)} \quad c^2 = \frac{l^2}{\frac{1}{d^2} - \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}\right)}$$

À partir de la définition de l'espace interplanaire on obtient pour les plans (111) et (220) les expressions suivantes :

$$\frac{1}{d_{111}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{220}^2} = \frac{4}{a^2} + \frac{4}{b^2} \rightarrow \frac{1}{4d_{220}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}$$

En combinant les deux expressions précédentes on détermine la valeur du paramètre c ,

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{111}^2} - \frac{1}{4d_{220}^2}$$

Connaissant la valeur du paramètre c on détermine la valeur du paramètre b à partir des expressions suivantes :

$$\frac{1}{4d_{220}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \rightarrow \frac{1}{a^2} = \frac{1}{4d_{220}^2} - \frac{1}{b^2}$$

$$\frac{1}{d_{121}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2} + \frac{1}{c^2} = \frac{1}{4d_{220}^2} - \frac{1}{b^2} + \frac{4}{b^2} + \frac{1}{c^2}$$

$$\frac{1}{b^2} = 3 \left(\frac{1}{d_{121}^2} - \frac{1}{4d_{220}^2} - \frac{1}{c^2} \right)$$

Finalement, connaissant les valeurs de b et c on peut facilement déterminer le paramètre de maille a .

Pour l'échantillon GMP(T650), nous avons déterminé les paramètres de maille suivants :

$$a_{red\ circle} = 5.84 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$b_{red\ cricle} = 5.33 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$c_{red\ circle} = 3.148 \pm 0.016 \text{ \AA}$$

L'incertitude est calculée à partir des valeurs d'espacement interplanare (voir tableau A5.1) minimum et maximum (ex. : $d_{111} = 2.457 \pm 0.005 \text{ \AA}$, min = 2,452 Å et max = 2.462 Å).

Déterminer les déformations résiduelles

Paramètre de mailles acceptés (voir Tableau 1-1) :

$$a_{MnP} = 5.917 \text{ \AA}$$

$$b_{MnP} = 5.260 \text{ \AA}$$

$$c_{MnP} = 3.173 \text{ \AA}$$

Paramètres de maille mesurés :

$$a_{red\ circle} = 5.84 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$b_{red\ cricle} = 5.33 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

$$c_{red\ circle} = 3.148 \pm 0.016 \text{ \AA}$$

La déformation résiduelles est donnée par

$$e_a = \frac{a_{red\ circle} - a_{mnp}}{a_{MnP}} = -1.40 \pm 1.0 \%$$

$$e_b = \frac{b_{red\ circle} - b_{mnp}}{b_{MnP}} = 1.30 \pm 1.0 \%$$

$$e_c = \frac{c_{red\ circle} - c_{mnp}}{c_{MnP}} = -0.8 \pm 0.5 \%$$